

SÉRIE A, N° 2153

N° D'ORDRE :

1284

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Stefan VENCOV

Assistant à l'Université de Bucarest

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉCHARGE PAR
CHOC ÉLECTRONIQUE DANS L'HYDROGÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Octobre 1930 devant la Commission d'examen.

MM. COTTON *Président.*

FABRY.....

MOUTON.....

CROZE.....

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

SÉRIE A, N° 2153

N° D'ORDRE :

1284

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Stefan VENC OV

Assistant à l'Université de Bucarest

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉCHARGE PAR
CHOC ÉLECTRONIQUE DANS L'HYDROGÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Octobre 1930** devant la Commission d'examen.

MM. COTTON	<i>Président.</i>
FABRY.....	} <i>Examineurs.</i>
MOUTON.....	
CROZE.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires. { A. JOANNIS. A. FERNBACH.
H. LE CHATELIER. A. LEDUC.
H. LEBESGUE. E. HEROUARD.

<i>Professeurs</i>	ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.	
	G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale	
	E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.	
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.	
	F. WALLERANT...	Minéralogie.	
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste	
	GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.	
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.	
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)	
	G. URBAIN.....	Chimie générale.	
	ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.	
	L. MARCHIS.....	Aviation.	
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.	
	RÉMY PERRIER....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).	
	H. ABRAHAM.....	Physique.	
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.	
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.	
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.	
	E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.	
	A. COTTON.....	Physique générale.	
	J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.	
	CHARLES FABRY....	Physique.	
	CHARLES PÉREZ....	Zoologie.	
	LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.	
	R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.	
	E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.	
	P. PORTIER.....	Physiologie comparée.	
	E. BLAISE.....	Chimie organique.	
	P.-A. DANGEARD..	Botanique.	
	P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.	
	P. WINTREBERT...	Anatomie et histologie comparées.	
	O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.	
	G. JULIA.....	Mathématiques générales.	
	A. MAILHE.....	Etude des combustibles.	
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.		
EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.		
HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications		
CH. JACOB.....	Géologie.		
P. PASCAL.....	Chimie minérale.		
LÉON BRILLOUIN..	Théories physiques.		
V. AUGER.....	Chimie appliquée.		
E. ESCLANGON...	Astronomie.		
E. PÉCHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.)	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. GUICHARD....	Chimie minérale.	M. JAVILLIER....	Chimie biologique.
A. GUILLET.....	Physique.	A. DUFOUR.....	Physique (P.C.N.).
C. MAUGUIN....	Minéralogie.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM	Botanique.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
G. DEREIMS.....	Géologie.	A. GUILLIERMOND	Botanique (P.C.N.).
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. DEBIERNE....	Radioactivité.
H. BENARD.....	Physique (P.C.N.).	M. FRECHET.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
E. DARMOIS.....	Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
G. BRUHAT.....	Physique.		
H. MOUTON....	Chimie physique.		

Secrétaire..... A. PACAUD



A MES PARENTS

A MA FEMME

A Monsieur A. COTTON

Membre de l'Institut,
Professeur à la Sorbonne.

*En témoignage de respectueuse
reconnaissance.*

A Monsieur C. MICULESCO

Ancien Doyen,
Directeur du Laboratoire d'Aoustique et Optique,
Professeur à la Faculté de Sciences de l'Université de Bucarest

Hommage respectueux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉCHARGE PAR CHOC ÉLECTRONIQUE DANS L'HYDROGÈNE

Par M. STEFAN VENCOV

Assistant à l'Université de Bucarest.

• INTRODUCTION

1. — L'objet primitif de la spectroscopie était le relevé des spectres. Elle a maintenant pour but fondamental la détermination de la structure des atomes et des molécules, ainsi que celle du mécanisme de l'émission et de l'absorption de la lumière.

Les procédés classiques d'excitation des spectres d'émission (flammes, arcs, étincelles, décharges dans les gaz raréfiés, etc.) étaient beaucoup trop complexes pour permettre une analyse des processus intraatomiques ou intramoléculaires donnant lieu au rayonnement.

Une méthode très simple, fondée par Franck et Hertz (39) en 1913, a permis au contraire, d'obtenir des données beaucoup plus faciles à interpréter. Elle consiste à soumettre les molécules de la vapeur du corps considéré au bombardement d'un flux d'électrons de vitesse progressivement croissante.

2. — Les résultats obtenus sont particulièrement nets quand il s'agit de gaz ou de vapeurs métalliques à molécules monoatomiques dénuées d'affinité électronique. Ils peuvent s'expliquer aisément à partir des postulats de Bohr.

D'après le premier de ces postulats, un atome peut exister seulement dans un nombre fini d'états stationnaires de niveaux d'énergie différents. Et c'est celui de ces états dont le niveau d'énergie est plus bas qui est l'état normal de l'atome, celui auquel il tend à revenir quand il a été écarté par l'effet d'un choc avec un électron.

Pour qu'un tel choc puisse porter un atome de son état normal à un autre de ses états stationnaires, il faut, à la vérité, que l'énergie cinétique de l'électron soit au moins égale à la différence des niveaux d'énergie de ces états. On a constaté justement que ces chocs peuvent être soit des chocs élastiques, soit des chocs mous et que leur caractère dépend essentiellement de la vitesse des électrons.

Il existe une vitesse critique pour laquelle les chocs deviennent subitement mous. Cette vitesse peut être caractérisée par la différence de potentiel V , établie entre la source des électrons et une seconde électrode, qui a permis de l'obtenir. Si en effet, à la sortie de la source qui les émet, les électrons ont une vitesse sensiblement nulle, l'énergie cinétique qui leur est communiquée par le champ électrique correspondant au potentiel V , est :

$$(1/2)mv^2 = (1/300).eV$$

Comme :

$$m = 0,899.10^{-27} \text{ gr.}$$

$$e = 4,773.10^{10} \text{ U.E.S. C.G.S.}$$

la vitesse v doit être :

$$v = 5,95.10^7 \sqrt{V} \text{ cm./sec.}$$

et l'énergie cinétique :

$$1,6.10^{-12}.V.$$

C'est pourquoi, au lieu de parler de l'énergie cinétique ou de la vitesse critique v d'un électron, on parle le plus souvent

du potentiel critique V , exprimé en volts, ce qui a l'avantage de ne faire intervenir que des nombres petits (1-25 volts).

Ces considérations supposent à la vérité que les électrons considérés se trouvent dans le vide ou dans un gaz assez raréfié pour qu'il n'y ait pas à tenir compte de leurs chocs contre les atomes du gaz.

Mais tant que les chocs sont élastiques ces considérations s'étendent aussi au cas où un électron rencontre des atomes avant d'avoir franchi l'espace correspondant à la chute de potentiel V . Si en effet les vitesses de ces atomes sont faibles par rapport à celle de l'électron, l'application des lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement montre immédiatement que l'effet des chocs ne modifie sensiblement l'énergie cinétique de l'électron.

Dans le cas de l'hydrogène, la perte d'énergie produite par un grand nombre de chocs élastiques est une fraction de l'ordre de $2,9 \cdot 10^{-4}$.

Or quand le potentiel accélérateur atteint la valeur critique caractéristique du gaz étudié, on n'en est pas averti seulement par une variation brusque du courant au galvanomètre inséré dans le circuit des électrodes entre lesquelles le potentiel est établi, on trouve aussi que le gaz émet une radiation dont la fréquence ν est reliée au potentiel V par la relation :

$$eV = h\nu$$

(h étant la constante de Planck $6,55 \cdot 10^{-27}$ ergs/sec.).

C'est que d'après Bohr, l'énergie cinétique de l'électron a été cédée à un des électrons périphériques de l'atome qui a passé de ce fait de son niveau d'énergie normal W_0 à un niveau d'énergie plus élevé W_1 . L'atome ainsi excité tend à regagner de lui-même son état normal en émettant une radiation dont la fréquence ν est le quotient par la constante h de la différence entre les deux niveaux d'énergie considérés. L'énergie cinétique de l'électron qui a rencontré un atome

s'est ainsi transformée en énergie rayonnante conformément aux relations :

$$(1/2)mv_r^2 = eV_r = W_1 - W_0 = h\nu_r$$

Si on remplace e et h par leurs valeurs, et la fréquence proprement dite $\nu = \frac{c}{\lambda}$ par la fréquence spectroscopique $\frac{10^8}{\lambda}$ désignée aussi par la lettre ν , cette fréquence spectroscopique de la radiation émise est reliée aussi au potentiel critique V par les relations simples et faciles à retenir :

$$V = 12340. \lambda^{-1}$$

ou :

$$\nu = 8100. V$$

qui sont celles que l'on emploie dans la pratique.

La radiation ν émise dans ces conditions est appelée la *radiation de résonance* ν_r et le potentiel critique correspondant, le *potentiel de résonance* V_r .

3. — Si on augmente le potentiel accélérateur au-dessus de la valeur critique V_r , on trouve que les chocs redeviennent partiellement élastiques. Mais on retrouve d'autres potentiels critiques qui correspondent à l'émission de nouvelles radiations. On les appelle des potentiels d'excitation ou encore des *potentiels de radiations*.

On trouve enfin un potentiel V_i qui dépasse tous ces potentiels de radiations et qui correspond à l'émission de l'ensemble du spectre d'arc de l'atome étudié.

Le potentiel V_i peut donc être appelé le potentiel d'ionisation de l'atome. Il représente l'énergie nécessaire pour expulser en dehors de la sphère d'attraction de l'atome un de ses électrons superficiels.

Dans ces conditions en effet l'atome ionisé tendra à capturer un électron et reviendra à un état normal, soit d'un seul coup, soit par étapes.

Chaque étape est marquée par l'émission d'un rayonnement monochromatique ν_k et la somme des quanta émis est égale à l'énergie totale d'ionisation, ce qu'exprime la relation :

$$eV_i = h\nu_k$$

ou si l'on introduit les fréquences spectroscopiques :

$$eV_i \cdot 10^8 = \Sigma hc\nu_k$$

où c est la vitesse de la lumière.

Comme les nombreux atomes peuvent regagner l'état normal de différentes manières, on s'explique que l'on observe le spectre complet de l'atome neutre, ou spectre de *premier ordre*.

Celle des raies de ce spectre dont la fréquence est la plus élevée est celle qui est émise par les atomes qui reviennent directement à leur état normal sans passer par les étapes intermédiaires. Elle est le premier membre de la série formée par les radiations que l'atome peut absorber en passant de son état normal à ses autres états stationnaires.

4. Si on augmente encore le potentiel accélérateur, on peut trouver un second potentiel d'ionisation qui correspond à l'extraction d'un second électron.

L'atome devient alors un ion portant deux charges positives élémentaires. En capturant un électron, cet atome doublement ionisé émet un nouveau spectre qu'on appelle son spectre de second ordre ou encore son *premier spectre d'étéincelle*.

Comme précédemment, les radiations monochromatiques émises sont reliées au potentiel V'_i , nécessaire pour arracher ce second électron après que le premier a été expulsé, par la relation de la forme déjà connue :

$$eV'_i = \Sigma h\nu'_k.$$

Ce second potentiel d'ionisation V'_i est compris, pour la majorité des éléments entre 10 et 50 volts.

On peut d'ailleurs obtenir des ionisations et des spectres d'étincelle d'ordre encore plus élevé correspondant à l'extraction d'un plus grand nombre d'électrons. Mais on ne les obtient pratiquement qu'en excitant les atomes au moyen d'étincelles de potentiels explosifs élevés et toujours plus ou moins mélangés les uns aux autres.

C'est pourquoi leur séparation et l'établissement de leur structure ne sont pas toujours très faciles. Cette tâche a pu néanmoins être menée à bien pour la plupart des spectres émis par les atomes des divers éléments.

5. — Il importe de noter que la correspondance indiquée ci-dessus entre l'accroissement du potentiel accélérateur et l'enrichissement du spectre observé, ne se présente avec une parfaite netteté que dans les gaz et les vapeurs à très basse pression.

Encore faut-il que la source des électrons, qui est en général un filament métallique chauffé, ne soit pas portée à une trop haute température. Autrement en effet, l'ionisation des atomes peut se produire par *étapes successives* et l'émission des spectres de différents ordres peut être observée pour des valeurs du potentiel accélérateur inférieures aux potentiels d'ionisation correspondants.

C'est ainsi, en particulier, que le spectre d'arc peut être émis tout entier pour des potentiels inférieurs au potentiel d'ionisation de l'atome neutre. Si en effet des atomes ont été excités par un potentiel égal au potentiel de résonance, la radiation de résonance qu'ils émettent en revenant à leur état normal peut exciter d'autres atomes et ceux-ci peuvent être ionisés par des chocs avec des électrons de vitesse notablement plus petite que celle qui correspond au potentiel d'ionisation. Et il est bien évident que le phénomène a d'autant

plus de chances de se produire que la pression du gaz est plus élevée.

6. — La possibilité des « actions successives » rend plus difficile l'interprétation des potentiels critiques observés pour un gaz déterminé. C'est pourquoi il est nécessaire de combiner l'observation des potentiels critiques avec l'observation des spectres émis pour avoir des renseignements complets sur les divers états d'excitation des atomes.

7. — La nécessité d'éviter autant que possible ces actions successives est plus grande quand il s'agit d'étudier les conditions d'excitation des *molécules biatomiques*. Bien que les niveaux d'énergie des molécules soient assujettis à des conditions de quanta de même nature que ceux des atomes, leur distribution est beaucoup plus complexe. Il en serait ainsi même si on supposait que les noyaux des atomes composant une molécule sont fixes. De même que dans les atomes l'énergie des molécules dépendrait alors principalement des quantiques n et l qui conditionnent les orbites stationnaires décrites par ses électrons, et de leurs moments angulaires de translation ; elle dépendrait aussi de la résultante L de ces moments, de la résultante S des moments angulaires de rotation $s = \frac{1}{2}$ de chaque électron et de la résultante générale J des moments résultants L et S .

Les actions mutuelles des électrons des deux atomes feraient *en outre* que chaque niveau d'énergie (S, L, J) se divise en plusieurs niveaux distincts, comme si les électrons de chaque atome étaient soumis à l'action d'un champ électrique dirigé en moyenne suivant *l'axe nucléaire* de la molécule. Il résulte de là que chaque électron devra être caractérisé en outre par un nombre quantique λ représentant la composante de son moment angulaire de translation sur l'axe nucléaire, et qu'au quantique L représentant la résultante de ces

moments, il faudra joindre un quantique Λ pour représenter la projection de cette résultante sur l'axe nucléaire. A chaque configuration électronique définie par les quantiques n, l, λ des différents électrons de la molécule, il correspondra ainsi tout un groupe de niveaux d'énergie représentés chacun par les quantiques $L, S, J^{\text{el.}}$ et Λ .

Suivant la notation adoptée aujourd'hui, on les désignera en représentant les quantiques $l = 0, 1, 2$ par les lettres $s, p, d, \dots$, les quantiques $\lambda = 0, 1, 2$ par les lettres $\sigma, \pi, \delta, \dots$, les quantiques $L = 0, 1, 2$ par les lettres $S, P, D, \dots$ et les quantiques Λ par les lettres $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

Quant aux quantiques S et J , on représente le premier en plaçant en exposant à gauche des lettres : Σ, Π, Δ , le nombre $r = 2s + 1$ qui donne la multiplicité des termes qui correspondent à une même valeur de S et L , formant un multiplet de termes ; on représente le second en plaçant en indice à la suite des lettres $\Sigma, \Delta, \Pi, \dots$ le nombre qui donne sa valeur.

Cette multiplicité des niveaux d'énergie correspondant à une même configuration électronique est encore accrue, si l'on tient compte des mouvements des atomes dont la molécule est formée. Ces atomes peuvent effectuer des vibrations le long de l'axe nucléaire et tourner autour d'un axe perpendiculaire à celui-là. Or de même que l'énergie E_e qui correspond à l'état électronique de la molécule les énergies E_r et E_v , qui correspondent à la rotation et aux vibrations de ses atomes, doivent être quantifiées. Pour ce qui concerne l'énergie de rotation E_r , produit de la vitesse angulaire de la rotation par le moment d'inertie I de la molécule, on doit avoir :

$$E_r = \frac{h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot I} k(k + 1),$$

k étant un nombre quantique, dit quantique de rotation, capable de prendre les valeurs entières $k = 0, 1, 2$; etc.

Pour l'énergie E_v de la vibration des atomes, on doit avoir :

$$E_v = h\omega_n \left(n + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x \left(n + \frac{1}{2} \right) \right],$$

n étant un nombre quantique, dit quantique de vibration, capable de prendre les valeurs entières $n = 0, 1, 2, \dots, \omega_n$ la fréquence des vibrations qui correspondent aux quantiques n , x , un facteur d'anharmonicité qui dépend de la masse résultante $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ des masses m_1 et m_2 des deux atomes et de leur distance r .

Même en première approximation, l'énergie totale E de la molécule devra donc être considérée comme une somme de trois quantités :

$$E = E_r + E_v + E_e.$$

Etant donné la complexité que peut avoir d'après cela la distribution de l'ensemble des niveaux d'énergie d'une molécule, on conçoit que les chocs d'un flux d'électrons peuvent donner des effets très variés. Mais de même que dans les atomes, on doit s'attendre que les niveaux d'énergie, qui correspondent à un même multiplet de termes électroniques, soient très voisins les uns des autres, au moins dans les molécules légères, et que dans les molécules très légères ils peuvent être confondus. On doit s'attendre, d'autre part, que les variations de l'énergie d'une molécule qui correspondent à un changement de sa configuration électronique, soient du même ordre de grandeur que dans le cas des atomes et qu'elles soient notablement plus grandes que les variations d'énergie correspondant à des changements de ses états de rotation et de vibration.

C'est en effet ce que montre l'étude des spectres moléculaires.

S'il en est ainsi en effet, et si l'on admet encore que l'émis-

sion ou l'absorption d'une radiation de fréquence ν correspond à une variation :

$$h\nu = E - E',$$

de l'énergie totale de la molécule, la fréquence ν de la radiation doit pouvoir s'exprimer encore comme la somme de trois fréquences :

$$\nu_r = \frac{E_r - E'_r}{h}, \quad \nu_v = \frac{E_v - E'_v}{h}, \quad \nu_e = \frac{E_e - E'_e}{h}.$$

Or si on désigne par B_e la quantité $\frac{h}{8\pi^2 I}$ qui correspond au moment d'inertie de la molécule quand les noyaux de ses atomes sont dans leurs positions d'équilibre, par :

$$B_n = B_e - x \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

ce que devient cette quantité quand les amplitudes de vibrations des noyaux deviennent grandes, on peut représenter chacune des radiations émises ou absorbées par une molécule au moyen de l'expression :

$$\nu = \nu_e + \nu_v + [B_n k(k+1) - B_{n'} k'(k'+1)].$$

Or en tenant compte de la condition $\Delta k = \pm 1$ ou 0 à laquelle doivent être assujetties les variations du quantique de rotation k , on trouve que l'ensemble des radiations, qui correspondent à la même fréquence $\nu_0 = \nu_e + \nu_v$, forment trois séries de raies, qu'on appelle respectivement les raies R, Q, P et qu'on peut représenter par les formules suivantes :

$$\text{Série R : } \Delta k = +1 \quad \nu = \nu_0 + (B_n + B_{n'})k + (B_n - B_{n'})k^2,$$

$$\text{Série Q : } \Delta k = 0 \quad \nu = \nu_0 + (B_n - B_{n'})k + (B_n - B_{n'})k^2,$$

$$\text{Série P : } \Delta k = -1 \quad \nu = \nu_0 - (B_n + B_{n'})k + (B_n - B_{n'})k^2.$$

Ces formules ont justement la forme qui convient pour représenter les trois séries de raies ou les trois branches qui en général composent une bande. Le fait que ces trois bran-

ches partent d'une raie d'intensité nulle correspond justement au fait que pour k et $k' = 0$ on doit avoir une intensité minimum. On peut donc considérer que l'intervalle entre deux raies d'une telle bande représente la différence des niveaux d'énergies consécutifs de la rotation de la molécule. Or ces différences sont en général très petites, beaucoup plus petites que celles qui correspondent à des configurations électroniques de la molécule; alors que les dernières doivent correspondre à des potentiels de plusieurs volts, les premières correspondent généralement à des potentiels de l'ordre de $\frac{1}{1\,000}$ volt.

L'ensemble des radiations qui correspondent à la même fréquence ν_r , mais à des fréquences ν_i différentes, et dont chacune doit correspondre à la *raie nulle* d'une bande, doit être représentées de même par la formule :

$$\nu_0 = \nu_r + \omega_r \left(n + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] - \omega_v \left(n' + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x \left(n' + \frac{1}{2} \right) \right].$$

Cette formule a justement la forme pour représenter ce qu'on appelle un *système de bandes* et les deux modes de groupements de bandes qui le forment, celui dans lequel on laisse fixe le nombre n et celui dans lequel on laisse fixe le nombre n' . On peut donc considérer que l'intervalle entre les raies nulles de deux bandes consécutives d'un même groupe représente la différence des niveaux d'énergie consécutifs de la vibration de la molécule. On trouve que ces différences sont notablement plus petites que celles qui correspondent à des changements de configuration électronique.

Elles peuvent être représentées par des potentiels de l'ordre de $\frac{1}{10}$ de volt.

Si donc on bombarde des molécules avec des électrons accélérés par des potentiels croissants, on peut s'attendre que

des potentiels très petits suffisent à provoquer des changements de l'état de rotation ou de vibration de ces molécules.

Des potentiels plus élevés auront pour effet de modifier en outre leur configuration électronique, ou même de les ioniser en expulsant un de leurs électrons. Mais en même temps qu'il l'ionise ou modifie sa configuration électronique, un choc peut *dissocier* la molécule, soit qu'il communique à ses atomes des vitesses de rotation correspondant à une force centrifuge plus grande que leur force de liaison, soit qu'il leur impose des vibrations de trop grande amplitude. Il peut se faire d'ailleurs que les molécules excitées par chocs se dissocient par l'effet des processus secondaires ; chocs contre d'autres molécules ou les parois de l'enceinte contenant le gaz, absorption de radiations, ruptures d'équilibre consécutives à l'émission d'un rayonnement. Il faut tenir compte de toutes ces possibilités pour interpréter les phénomènes observés. Il serait impossible de le faire si l'observation des potentiels critiques n'était accompagnée de l'étude des spectres émis pour chaque valeur du potentiel accélérateur. L'apparition des raies appartenant à des spectres de lignes indiquera la présence d'atomes, neutres ou ionisés, produits de la dissociation. Les modifications que l'on observe dans la structure des spectres de bandes émis donnera de même, des indications sur les modifications qu'auront subies les molécules. La mesure des largeurs des raies émises pourra même permettre de déterminer la masse de ces molécules et, si on a affaire à des molécules ionisées, on pourra contrôler les résultats obtenus par une détermination directe du rapport $\frac{e}{m}$ de leur charge à leur masse.

L'étude expérimentale des spectres moléculaires est malheureusement beaucoup moins avancée que celle des spectres de lignes émis par les atomes. Et c'est pourquoi le nombre des résultats acquis définitivement est encore très restreint, même en ce qui concerne des molécules aussi simples que celles de l'hydrogène.

Et cependant il semble bien qu'on ne puisse espérer faire de progrès décisifs dans la connaissance de la mécanique moléculaire tant que la question de la molécule d'hydrogène n'aura pas été complètement élucidée.

8. — Quand on a opéré sur de l'hydrogène porté à une température assez élevée pour que, pratiquement, ses molécules soient toutes dissociées en atomes, on s'est trouvé en face de phénomènes faciles à interpréter. Si en effet on fait abstraction de la structure fine, les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la formule simple :

$$W_n = - \frac{R \text{ ch}}{n^2},$$

de sorte que son potentiel d'ionisation doit être :

$$V_i = - \frac{W_1}{8100 \text{ ch}} = 13,54 \text{ volts.}$$

C'est exactement ce qu'on a trouvé.

On a trouvé de même que ces potentiels de radiation correspondent exactement aux différences :

$$h\nu = W_n - W_1 = R \text{ ch} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

ou, autrement dit, aux fréquences de la série de raies de Lyman :

$$\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

C'est aussi, en particulier, qu'un potentiel de résonance $V_r = 10,15$ volts correspond exactement à la fréquence $\nu = 82\,258 \text{ cm.}^{-1}$ de la première raie de cette série.

Quand, au contraire, on part d'une masse d'hydrogène à l'état moléculaire normal, on observe des phénomènes beaucoup plus complexes.

Aussi bien est-on loin d'être d'accord sur le nombre, sur la valeur précise, sur la signification des potentiels critiques

que l'on rencontre quand on fait croître le potentiel accélérateur des électrons.

A la vérité tout le monde s'accorde à attribuer à la molécule d'hydrogène un potentiel critique de $11,5 \pm 0,4$ volts et à le considérer comme son potentiel de résonance.

Dépuis que Witmer (103), Hori (51), Diecke et Hopfield (28) ont déterminé par voie spectroscopique les différences entre le niveau d'énergie normal de la molécule d'hydrogène et les niveaux d'énergie les plus voisins, il n'y a d'ailleurs aucun doute qu'un potentiel aux environs de 11,5 volts ne soit pas comme on l'avait cru quelquefois le potentiel d'ionisation de la molécule.

La réalité et la signification des autres potentiels critiques relevés par les différents observateurs sont beaucoup moins sûres. C'est qu'au-dessus du potentiel de 11,5 volts, une partie plus ou moins grande de l'hydrogène soumis au bombardement électronique passe en général à l'état atomique, ce qui prouve l'apparition d'un potentiel critique égal au potentiel d'ionisation de l'atome, soit que des processus secondaires produisent la dissociation de la molécule, soit que cette dissociation résulte directement de l'action des chocs électroniques.

Or une fois que des atomes d'hydrogène sont formés, ils peuvent subsister à l'état libre pendant des durées considérables de l'ordre de $1/5^e$ de seconde. C'est ce qu'ont montré les expériences de Wood et de Bonhoeffer. Si aux parois de l'enceinte qui contient le gaz adhèrent des traces d'impuretés, vapeur d'eau, oxygène, bioxyde de carbone qui empêchent la formation d'une couche d'adsorption pour les atomes; si d'autre part les électrodes métalliques sont très éloignées ou absentes qui joueraient le rôle de catalyseurs pour la reformation de la molécule d'hydrogène, la proportion de l'hydrogène atomique mêlé à l'hydrogène moléculaire peut aussi devenir très grande. Même aux basses températures, on doit s'attendre alors que les potentiels cri-

tiques de l'atome puissent apparaître, plus ou moins nettement, en même temps que ceux de la molécule.

Et comme les potentiels critiques de l'hydrogène atomique sont du même ordre de grandeur que le potentiel de résonance de la molécule, comme d'autre part les déterminations expérimentales des potentiels comportent toujours des erreurs de plusieurs dixièmes de volt, on conçoit qu'il soit très difficile de préciser la signification des points critiques notés par différents observateurs.

C'est le cas en particulier des potentiels critiques de 12,6 ; 14,4 ; 15,9 ; 22,6 ; 26,1 et 29,4 volts qui ont été indiqués par Horton et Davies (62). Le premier, qui a été retrouvé par Foote et Mohler (45) avec la valeur 12,0 volts, est peut-être le potentiel d'excitation de la seconde raie $\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right)$ de la série de Lyman de l'hydrogène atomique. Le second, 14,4 volts, est peut-être celui qui a été trouvé par Hughes et Dixon (63) avec la valeur 14,46 volts et se rapporte peut-être au potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

Le troisième, 15,9 volts, qui a été retrouvé avec des valeurs allant jusqu'à 17,1 volts, par la plupart des observateurs, paraît cependant avoir une signification mieux établie. On l'avait considéré d'abord comme répondant à une ionisation de la molécule d'hydrogène suivie de l'ionisation de l'un des atomes mis en liberté ; on admettait alors que le potentiel de 22,6 volts, le même probablement que le potentiel de 22,3 volts relevé par Foote, Mohler et Kurth, correspondait au potentiel d'ionisation de la molécule.

Quant aux potentiels de 26,1 et 29,4 volts, on considérerait généralement qu'ils répondent : le premier à la dissociation de la molécule avec l'ionisation de l'un des atomes et excitation de l'autre, le second, retrouvé par Franck, Knipping et Krüger (38) (70) avec la valeur $30,4 \pm 0,5$ volts, à une dissociation de la molécule suivie de l'ionisation des deux atomes.

En prenant des précautions spéciales pour empêcher autant que possible la formation et l'accroissement de la formation de l'hydrogène atomique par l'emploi des pressions très basses, des températures peu élevées, de gaz très pur contenu dans des tubes à parois très propres, ainsi que des électrodes soigneusement disposées on est arrivé à s'assurer que le potentiel de 16,1 volts est le *potentiel d'ionisation de la molécule d'hydrogène*.

Les expériences de Smyth (95) confirmées par celles de Hogness et Lunn (64) ont montré en effet que dans ces conditions et pour ce potentiel les seuls ions qui apparaissent ont pour rapport $\frac{e}{m}$ de leur charge à leur masse, celui qui correspond à l'ion moléculaire H_2^+ . D'après Smyth les ions atomiques H^+ n'apparaîtraient alors qu'à partir de 20,7 volts, soit pour un potentiel dépassant le potentiel d'ionisation de la molécule d'une quantité correspondant à l'énergie nécessaire pour la dissociation.

Mais la signification des potentiels critiques supérieurs à celui-là reste toujours obscure. Egalement obscure est l'origine précise des différents spectres qu'on obtient quand on excite de l'hydrogène pris à l'état moléculaire normal. Si en effet depuis l'analyse qui a été faite du spectre de bandes de l'hydrogène il est bien établi que la plupart de ces bandes sont émises par la molécule d'hydrogène H_2 , il n'est pas certain que différentes parties de ce spectre ne soient pas émises par l'ion moléculaire H_2^+ ou par la molécule H_3 .

Au lieu de revenir à leur état normal, les ions moléculaires H_2^+ résultant des chocs électroniques sous le potentiel de 16,1 volts peuvent, en effet, en rencontrant des molécules H_2 , donner des atomes H et des ions moléculaires H_3^+ suivant la relation :



Ainsi s'expliquerait l'apparition du spectre de ligne de

l'atome (spectre de Balmer), les atomes H pouvant être à leur tour excités par d'autres chocs électroniques. Mais l'apparition de ce spectre atomique peut provenir aussi de ce que les ions moléculaires H_2^+ se dissocient en un atome neutre H et un atome ionisé, que les molécules H_2' excitées sous le potentiel de résonance 11,5 volts, se dissocient spontanément en deux atomes normaux ou excités. En même temps qu'un spectre de ligne et un spectre de bandes, on observe aussi le plus souvent un spectre continu qui s'étend depuis l'extrême ultra-violet jusque dans le rouge, et dont les variations d'intensité paraissent liées à la présence en proportion plus ou moins grande, de l'ion moléculaire H_2^+ . On n'est fixé encore ni sur son origine ni sur les circonstances de sa production.

Je me suis proposé d'étudier les conditions d'apparition et les variations d'intensité de ces différents spectres dans la décharge par chocs électroniques, afin de contrôler les observations spectroscopiques par des mesures de potentiels critiques et inversement.

Dans les premiers chapitres du mémoire qui résume les résultats de ce travail, j'indique le dispositif expérimental et les méthodes que j'ai employées pour mes observations et mes mesures, ainsi que les résultats de ces observations et de ces mesures.

Je donne ensuite l'interprétation des potentiels critiques déterminés et la discussion des conditions de production des différents spectres.

Dans un dernier chapitre je donne les résultats de l'effet de la présence du mercure sur l'évolution de ces spectres.

* *

Ce travail a été fait au Laboratoire de Recherches Physiques à la Sorbonne sous la direction de M. le professeur Cotton, qui a bien voulu mettre à ma disposition les ressources de son laboratoire et de sa longue expérience.

Je le prie de bien vouloir recevoir et d'exprimer de ma profonde reconnaissance.

Je remercie beaucoup M. le professeur Utrac, de la Faculté des Sciences de Nancy, qui a pu l'arranger et lui s'adresser à mes recherches et dont les conseils m'ont été précieux.

Je remercie également M. de Wargwille, Albert de Andant qui ont mis à ma disposition des appareils et m'ont fait profiter de leur expérience.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues de laboratoire et au personnel technique, qui ont été toujours à mon aide la plus amicale.

...

Je prie mes professeurs de l'Université de Bucarest, qui ont bien voulu m'accorder leur confiance, de recevoir mes respectueux remerciements. Pour mes chers camarades Eugène Angelesco, maître de conférence, Jean G. Popesco, chef de travaux, et Aurel Ionesco, assistant, à l'Université de Bucarest un souvenir de gratitude amicale.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET DÉTERMINATION DES POTENTIELS CRITIQUES

CHAPITRE PREMIER

Dispositif expérimental.

1. — L'appareil que j'ai employé pour étudier l'excitation de l'hydrogène par bombardement électronique appartient à la classe générale des ampoules à trois électrodes. J'y ai ajouté une quatrième électrode afin d'obtenir une meilleure détection des chocs non élastiques.

Après avoir fait des essais avec des appareils semblables à ceux employés par Holtsmarck (56), Oldenberg (83), Keussler (69), j'ai adopté celui qui est représenté dans la figure 1.

Il se compose d'un tube de verre pyrex cylindrique avec deux rodages aux extrémités. Pour la facilité de la manœuvre, le bouchon rodé qui ferme le tube à l'une de ses extrémités porte les quatre électrodes : la plaque (P), les deux grilles (G) et le filament (F), source des électrons.

2. — Cette source est un filament (ou ruban) de platine de 1 cm. 5 à 2 cm. de longueur et 0 mm. 1 de diamètre était porté à l'incandescence au moyen d'une batterie d'accumulateurs de 10 volts, de grande capacité, qui donnait un courant de 1-1,5 ampère environ réglé avec précision à l'aide de deux rhéostats.

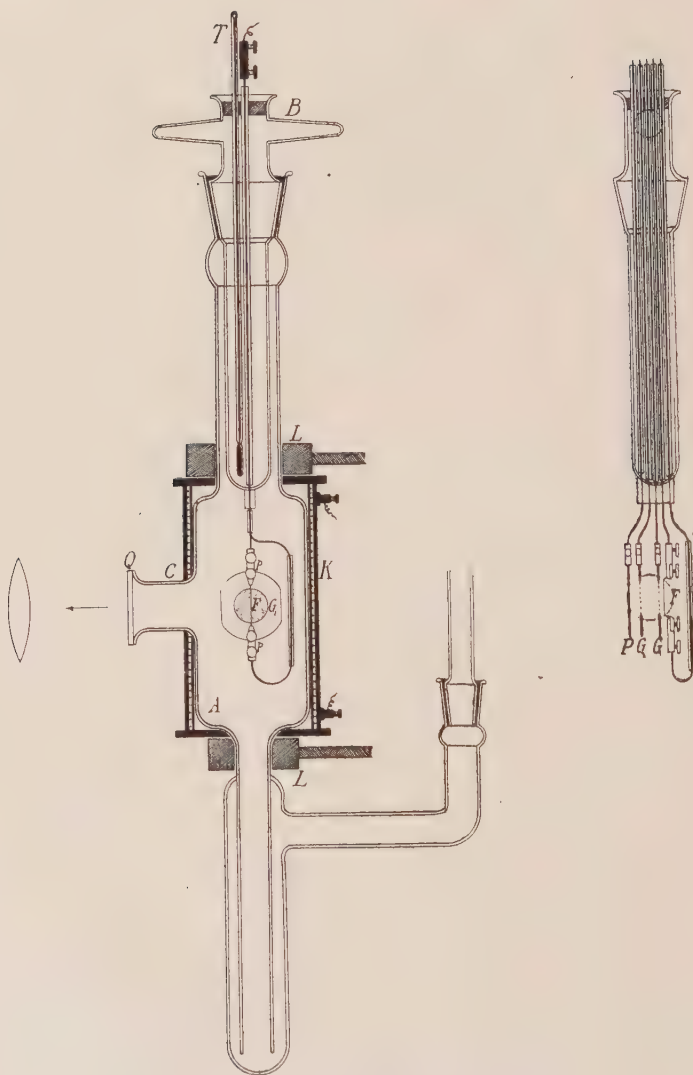


Fig. 1.

Un mélange d'oxydes alcalino-terreux (Ca et Ba) était déposé au milieu du filament; en employant un mince ruban de platine, étranglé au milieu, on plaçait les oxydes sur l'étranglure ⁽¹⁾.

Le filament était soutenu par deux pinces de nickel serrées par de petites vis à des fils de nickel flexibles, soudés eux-mêmes à des fils de platine pour les passages à travers le verre.

Les deux grilles circulaires étaient en fil de nickel (ou platine) très fin; la plaque en tôle de nickel de 0 mm. 5 d'épaisseur. Ces électrodes étaient montées sur des fils de nickel (1 mm. de diamètre), au moyen de serre-fils de même métal.

J'ai employé le nickel de préférence à tout autre métal parce que chauffé, il abandonne facilement les gaz occlus, résiste aux réactions chimiques et ne s'amalgame que très faiblement ⁽²⁾, et parce que, d'autre part, l'émission d'électrons secondaires par effet photoélectrique produite par le bombardement électronique est très faible ⁽³⁾.

Certains auteurs ⁽⁴⁾ recommandent de bien coincer les

(1) On fait un mélange en parties égales de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ et $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ avec quelques gouttes d'eau distillée. On met le filament dans un circuit électrique avec intensité réglable et on dépose à froid quelques gouttes de la solution azotique sur son milieu. On chauffe doucement et les nitrates se transforment en oxydes. On répète l'opération jusqu'à ce qu'une mince couche blanche, opaque, recouvre le filament.

L'opération recommandée par BOUSSARD (*Bull. Soc. fr. Phys.*, février 1928) est beaucoup plus rapide, mais elle demande une installation spéciale.

Les expériences déjà anciennes de G. A. MARTYN (*Phil. Mag.*, 14, 1907, p. 306), concluent que l'effet de l'atmosphère de l'hydrogène et des oxydes est identique à une élévation de température du filament de 600°-700° C. environ.

(2) J. FRANCK et P. JORDAN. *Anreg. v. Quantensp.*, Berlin, 1926, p. 53.

(3) H. E. FARNSWORTH. *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 8, 1922, p. 251.

(4) W. A. JENKINS. *Phil. Mag.*, 47, 1924, p. 1027.

extrémités du filament entre deux épaisses lames de plomb qui permettent de mesurer rigoureusement la chute de potentiel à ses extrémités ; mais la manipulation dans ce cas est plus difficile.

On pouvait faire varier à volonté les distances entre les électrodes en déformant légèrement les fils de nickel flexibles qui les soutiennent.

Pour chaque série de mesures les distances qui séparent les électrodes restaient les mêmes. J'ai employé les distances suivantes :

Filament-première grille : 1,5-3 mm. ;

Distance entre les grilles : 10-15 mm. ;

Entre la deuxième grille et la plaque : 4-6 mm.

Pour la facilité des observations dans l'ultra-violet, un tube de 4 cm. de diamètre et de 6 cm. de longueur, était soudé au corps principal de l'appareil en avant de la région comprise entre les électrodes où se produisent les chocs. Ce tube était fermé par une fenêtre de quartz à faces parallèles, taillée perpendiculairement à l'axe optique et fixée au bord rodé du tube au moyen de la « Picéine ».

3. — Pour faire le vide, j'ai employé comme pompe préliminaire une pompe à huile, celle-ci était reliée à une pompe de Gäede à mercure, laquelle, à son tour, était en série avec une pompe à diffusion en verre Pyrex.

Une jauge McLeod fixée entre les deux dernières pompes, permettait de contrôler la marche de la pompe Gäede. La canalisation en verre cristal de diamètre extérieur 15 mm. qui reliait les pompes à l'appareil, contenait :

a) Une seconde jauge permettant de vérifier le fonctionnement de la pompe à diffusion et de mesurer la pression du gaz introduit dans l'appareil ;

b) Un manomètre destiné à mesurer les pressions supérieures à 1 mm. ;

c) Un piège à mercure formé d'un tube contenant du

soufre bidistillé en poudre et de deux autres tubes, placés l'un en avant, l'autre en arrière et contenant des copeaux de cuivre électrolytique (Cornu) ;

d) Deux autres pièges, en série, plongés dans l'air liquide servant aussi à empêcher la vapeur de mercure d'entrer dans l'appareil ;

e) Un tube à décharge (Geissler), indicateur de vide, placé en dérivation sur la canalisation ;

f) Un quatrième piège, du même type que les deux derniers, faisant corps avec le bas de l'appareil d'étude.

J'avais d'abord ajouté à la canalisation un réservoir de 1 litre de capacité, renfermant le gaz à étudier à la même pression que dans le reste de la canalisation et isolé par un robinet bien rodé. Je l'employais pour rétablir la pression dans l'appareil pendant l'expérience afin d'éviter le durcissement du tube à décharge. Mais ensuite, étant donné le grand volume de l'appareil, son emploi m'a paru sans importance.

Trois robinets à voie très large permettent d'isoler différents fragments de la canalisation. Pendant l'expérience même, les deux premiers tubes plongés dans l'air liquide sont isolés du reste de la canalisation. Une fois le vide réalisé, la jauge, le manomètre et les pièges sont isolés de l'appareil.

Pour éliminer les gaz occlus, la partie de l'appareil contenant les électrodes est entourée d'un four d'amiante chauffé électriquement et porté pendant plusieurs heures à la température voisine de 300° C. Le masticage du disque de quartz (la picéine) était refroidi par un courant d'eau. Au cours de cette opération les pompes fonctionnent constamment et le filament est porté à l'incandescence.

Le vide était toujours poussé jusqu'à 10^{-5} mm. de mercure.

Malgré les robinets et les deux rodages de l'appareil, le vide se maintenait très bien. J'ai toujours employé la graisse

de caoutchouc (Beaudouin), très bien desséchée dans le vide. L'accroissement de la pression dû aux légères fuites et au dégagement des gaz absorbés par les parois et les pièces métalliques, n'a jamais dépassé quelques dix millièmes de millimètre. Il semble bien que cet accroissement de pression, souvent observé dans les autres travaux, est dû à la tension de la vapeur de la graisse des rodages, car, lorsque l'appareil ne fonctionne pas et que le filament n'est pas allumé, la jauge ne décèle aucune variation de la pression.

Après ces différentes expériences préliminaires, la canalisation était lavée plusieurs fois avec l'hydrogène très pur jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible de trouver des traces d'impuretés dans le spectre émis.

4. — J'ai essayé plusieurs moyens pour préparer le gaz hydrogène à l'état pur. Afin d'introduire le gaz plus rapidement que par le procédé de l'osmo-régulateur de platine, j'ai essayé la préparation par l'électrolyse. Après avoir été produit dans un voltamètre à trois électrodes du type indiqué par Gäde (¹), le gaz était desséché et introduit dans une cellule à potassium comme l'indique Gehlhoff (²).

L'hydrogène ainsi obtenu n'était pas d'une pureté parfaite; j'ai fait d'autres essais avec un appareil où l'hydrogène était produit par l'action de l'eau distillée exempte d'air sur de l'amalgame de sodium. Quelques gouttes d'eau tombaient sur l'amalgame dans le vide. L'appareil était refroidi convenablement. Le gaz une fois desséché présentait toujours des traces d'impuretés, surtout de l'azote. Je suis donc revenu au procédé plus lent, mais plus simple de l'osmo-régulateur, en employant une flamme d'hydrogène commercial.

J'ai obtenu ainsi de l'hydrogène très pur et son spectre ne présentait aucune trace d'impureté.

(¹) W. GAEDE. *Ann. der Phys.*, 41, 1913, p. 289.

(²) G. GEHLHOFF. *Vrh. d. D. Phys. Ges.*, 13, 1911, p. 271.

5. — Pour ce qui concerne le chauffage du filament, j'ai trouvé qu'il était préférable de le faire d'une manière continue, sans commutateurs à contact glissants (107) ou alternateurs (12).

En employant, à titre d'essai, un diapason entretenu électriquement dont une branche commande le courant de chauffage du filament et l'autre les potentiels de grilles, j'ai obtenu la même constance du courant thermionique que dans le cas du courant continu.

J'ai toutefois préféré, en laissant le courant continu, surveiller la température du filament et compenser ses variations.

A cet effet, le filament était inséré en permanence dans le circuit d'un pont de Wheatstone (90) : dont les autres branches étaient deux grandes résistances (1 000 ohms chacune) fixes, et une troisième résistance réglable (5 ohms). Par cette méthode, naturellement beaucoup plus fastidieuse que n'importe quelle autre, mais facile à réaliser, la température du filament était maintenue pratiquement la même durant tout le temps d'une expérience.

Pour éviter toute chute de potentiel le long du filament le meilleur moyen eut été de le chauffer indirectement, comme Hertz l'a recommandé et comme l'a fait Clyde Cornog⁽¹⁾. Mais l'installation devient alors beaucoup plus compliquée. J'ai trouvé d'ailleurs que dans le dispositif que j'ai employé, cette chute de potentiel était faible (plus petite que 1 volt).

J'ai introduit entre les bornes du filament une résistance de 180 ohms, et je prenais comme point zéro du montage le milieu de cette résistance, qui correspondait au point le plus chaud du filament.

6. — Le dispositif et le schéma des connexions sont reproduits sur la figure 2. Le filament est connecté sur le pont de

(1) I. CLYDE CORNOG. *Phys. Rev.*, 1928, p. 746.

galvanomètre à cadre mobile (d'Arsonval) avec suspension à ruban plat, sensibilisé spécialement, dont les constantes sont :

Résistance du cadre : 728 ohms,

Sensibilité : $5,39 \cdot 10^{-10}$ Amp.

Durée d'oscillation : 10 secondes.

Ce galvanomètre était monté dans un circuit potentiométrique de 40 volts sur 700 ohms:

Un shunt aux extrémités du galvanomètre permettait de suivre les courants électroniques pour des intensités continuellement croissantes.

Pour les expériences où une grille était reliée à la plaque, le galvanomètre était remplacé par un micro- ou un milli-ampèremètre (¹).

7. — Pour les observations spectroscopiques, je projetais l'image de l'espace compris entre le filament et la plaque sur la fente des spectrographes employés avec une lentille de quartz de très courte distance focale ($f = 5$ cm.).

Pour étudier à la fois le rayonnement provenant de toutes les régions entre le filament et la plaque j'ai opéré souvent en disposant la fente du spectrographe parallèlement à la direction du champ électrique.

(¹) On régularise la température du filament en opérant aussi à « Watticité constante ». Si l'on double la force électromotrice qui sert au chauffage du filament, la résistance du circuit de chauffage se partage également entre l'intérieur et l'extérieur de l'appareil de sorte que les petites variations de résistance du filament » qu'entraînent les régimes divers ne modifient la puissance fournie par les accumulateurs de chauffage. Ayant compensé ainsi les variations possibles de résistance du filament, on compense l'effet du courant thermionique en rendant symétrique la partie extérieure du circuit de chauffage. Donc si le courant thermionique abaisse la température d'une moitié du filament, il élève celle de l'autre moitié.

Le spectrographe était alors monté horizontalement sur un support vertical à crémaillère et qui lui permettait aussi un mouvement de rotation afin de pouvoir mettre son collimateur dans l'axe de l'appareil à décharges. On obtenait ainsi sur un même cliché trois spectres alignés l'un au-dessous de l'autre, et qui correspondaient chacun à une région de la décharge. J'obtenais ainsi pour des temps de pose absolument égaux les spectres de tout l'ensemble des régions filament-plaque. On reconnaissait toujours le petit spectre continu du filament et ainsi l'identification des régions était vite faite.

J'ai employé deux spectrographes assez lumineux à optique en quartz : un spectrographe Hilger, petit modèle, ouverture $f/5$ et un autre, que j'ai construit avec un prisme Cornu et ouvert à $f/15$.

Leurs dispersions étaient presque égales : $118 \text{ \AA}$ par mm. dans la région $4500\text{--}4000 \text{ \AA}$ et $25 \text{ \AA}$ dans la région $2200 \text{ \AA}$.

Pour la photographie des spectres j'ai employé des plaques Jouglà (Grands Instantanés, à l'iodo-bromure d'argent), des plaques Lumière-Jouglà (sensibilité extrême « Opta ») ainsi que les « Panchromatique » Jouglà pour le visible. Pour les dernières expériences, j'ai pu employer des plaques Crumière « Aviator » qui sont remarquablement exemptes de voile pour le révélateur à contrastes Baldet.

Le temps de pose a varié, d'après l'intensité lumineuse de la décharge, entre 1 et 6 heures.

Pour la mesure des clichés je me suis servi d'un comparateur à microscope possédant une précision nettement supérieure au $1/100 \text{ mm}$.

La mesure des raies spectrales a été faite en prenant comme repères les raies du mercure, très bien connues, obtenues sur les clichés en même temps que les spectres de l'hydrogène.

La formule d'interpolation qui m'a servi est celle de Cornu :

$$\lambda = b + \frac{c}{\Delta - a}$$

dans laquelle Δ représente les distances des raies à calculer à une raie de référence et a, b, c trois constantes déterminées au moyen de trois raies étalons.

En limitant le domaine de chaque interpolation à un intervalle d'environ 100 Å, les mesures des longueurs d'onde étaient suffisamment précises pour permettre l'identification.

Dans d'autres cas j'ai employé une formule d'interpolation plus simple, à deux constantes seulement :

$$\lambda = a + \Delta.b.$$

Pour les faibles distances entre les raies étalons, de 25 à 50 Å, cette formule linéaire est très suffisante.

CHAPITRE II

Méthodes de mesure des potentiels critiques.

Pour la détermination des potentiels critiques, j'ai employé différentes méthodes.

La première méthode est celle qui a été employée par Franck et Knipping dans leurs recherches sur l'hélium et qui a été recommandée ensuite par Krüger, Horton et Davies pour l'étude des gaz biatomiques.

Les connexions électriques sont représentées sur la figure 2.

Les électrons émis par le filament incandescent, couvert d'oxydes alcalino-terreux, sont accélérés par la différence de potentiel V_1 établie entre le filament F et la grille G_1 . La distance entre le filament et cette grille doit être plus petite que le libre parcours moyen des molécules du gaz, pour la pression employée ⁽¹⁾. De cette manière le nombre des chocs entre les électrons et les molécules qui peuvent se produire avant que les électrons acquièrent leur vitesse, est réduit au minimum. Le tableau ci-dessous permet de voir que cette condition est facilement remplie pour les faibles pressions.

⁽¹⁾ J'ai pris pour le calcul du libre parcours moyen de la molécule d'hydrogène, la formule :

$$l = n \frac{1}{0,35 \cdot D \cdot v}$$

avec $n = 0,87 \cdot 10^{-4}$.

$$D_l = D_0 \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{p}{p_0}; \quad v = 0,9212 \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}$$

ou n = Coefficient de viscosité du gaz,

D = Masse de l'unité de volume,

v = Vitesse moyenne d'agitation des molécules,

p = Pression du gaz,

M = Masse de la molécule,

R = Constante des gaz.

Température : 17°C.

Pressions		Libre parcours moyen
760	mm.	$18,8 \cdot 10^{-6}$ cm
1	"	$14,29 \cdot 10^{-6}$ "
0,01	"	1.42. "

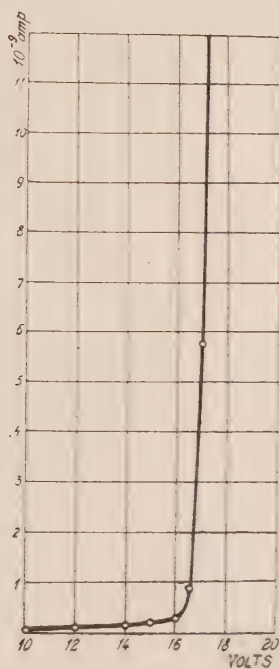


Fig. 3.

Les électrons accélérés ainsi pénètrent dans l'espace compris entre les deux grilles, où ils rencontrent les molécules du gaz à faible pression.

En entrant dans cet espace, les électrons sont soumis à un champ retardateur correspondant à une faible différence de potentiel V_2 (0,5 à 1 volt) opposée au potentiel V_1 . Ce champ accélère les ions positifs formés dans l'hydrogène et ceux-ci sont conduits jusqu'à la plaque P par un champ électrique plus intense correspondant à une différence de potentiel V_3 établie entre la grille G_2 et la plaque.

Dès qu'il existe des ions dans le gaz, le galvanomètre G_2 indique l'existence d'un courant positif, qui croît en même temps que le potentiel accélérateur des électrons V_1 .

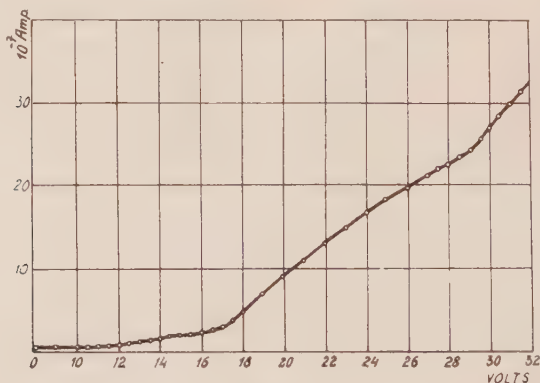


Fig. 4.

Cet accroissement s'accroît chaque fois que la valeur du potentiel V_1 correspond à un potentiel critique d'ionisation du gaz. La méthode convient donc bien à la recherche des potentiels d'ionisation. Dans le cas de l'hydrogène, elle ne permet pas de mettre en évidence des potentiels critiques dus à d'autres causes que l'ionisation ; le flux des ions positifs d'hydrogène croissant rapidement comme l'indique la pente de la courbe d'ionisation des figures 3 et 4.

Pour que les inflexions de la courbe d'ionisation courant-potentiel soient bien nettes, comme celle de la figure 3, il faut opérer sous des pressions appropriées, dont la recherche

demande de nombreux essais, parce que ces conditions sont toujours fonction de la forme des électrodes et de l'appareil de décharge.

Les expériences montrent que les variations de pression peuvent provoquer des variations de courant électronique assez fortes, comparables à celles que produisent les changements du champ électrique ⁽¹⁾.

C'est une des principales causes de divergence entre les résultats publiés dans les divers mémoires sur l'hydrogène.

Le nombre des chocs dans une couche d'épaisseur dr à une distance r du filament, atteint son maximum lorsque le libre parcours des électrons est égal à r , or ce libre parcours est, comme on sait, déterminé par la pression du gaz.

J'ai également observé qu'un filament neuf donne toujours de meilleurs résultats (concordants pour la même pression) que lorsqu'il a été allumé et éteint un grand nombre de fois. Dans ce dernier cas, l'intensité du courant électronique est sensiblement affaiblie ; mais toujours l'ionisation se met bien en évidence.

Deuxième méthode. — Il arrive souvent que les molécules, heurtées par les électrons accélérés, émettent une radiation capable de provoquer l'émission d'électrons photoélectriques par les surfaces des électrodes métalliques chargées positivement. Le galvanomètre de plaque manifeste alors une tendance à se charger et le sens de cette charge est déterminé par le sens du troisième champ V_3 .

On peut alors distinguer les cas suivants :

Premier cas. $V_3 < V_2$. — Dans ce cas V_2 , qui est toujours dirigé comme champ retardateur, doit être plus grand que le potentiel d'ionisation du gaz. De cette façon, si petit que soit le nombre des ions formés par les chocs, ils sont immédiatement envoyés sur la plaque.

⁽¹⁾ M. LAPORTE. *Journ. de Phys.*, 4, 1923 p. 370.

Dans les expériences sur l'hydrogène, j'ai employé les valeurs suivantes : V_2 entre 30 et 40 volts et V_3 entre 4 et 10 volts.

Mais V_3 peut avoir deux sens différents qui permettent de séparer les points critiques dus aux phénomènes photoélectriques de ceux dus à l'ionisation. Donc :

a) V_3 de même sens que V_2 . — Alors les ions positifs d'hydrogène formés par les chocs peuvent arriver à la plaque si le potentiel accélérateur V_4 dépasse la somme de ces deux

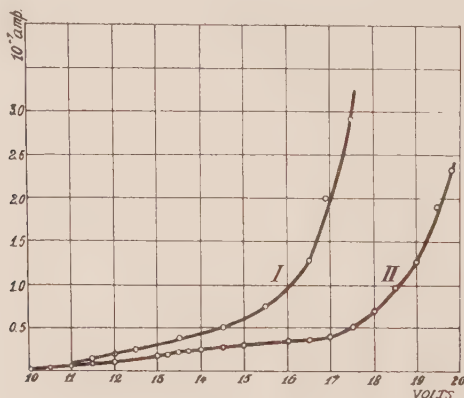


Fig. 5.

champs retardateurs $V_2 + V_3$. Les électrons photoélectriques sont éloignés de la plaque et dirigés vers la grille G_2 . Le courant de plaque dans ce cas, indiqué par le galvanomètre, est dû seulement au flux des ions positifs.

b) V_3 de sens opposé à V_2 . — Alors l'émission photoélectrique de la plaque est empêchée ; une faible quantité seulement des électrons émis par la grille G_2 , arrive à la plaque mélangée aux ions positifs.

Deuxième cas : $V_3 > V_2$. — Ce cas n'est intéressant que si ces deux champs électriques sont opposés. Alors on peut isoler l'effet de la radiation, car les ions positifs sont complètement empêchés d'arriver à la plaque.

J'ai expérimenté tous les cas de cette deuxième méthode; les courbes que j'ai obtenues sont semblables à celles des figures 5 et 6.

La méthode qui correspond au premier cas, permet de distinguer certainement les potentiels critiques dus à l'excitation de ceux qui sont dus à l'ionisation. Elle a été employée pour la première fois par B. Davies et S. Goucher (29).

Les opérations à suivre sont les suivantes :

On met les champs V_1 et V_2 dans leur sens habituel, c'est-à-dire le premier toujours accélérateur et le second

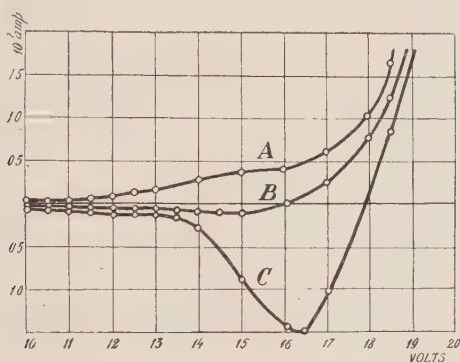


Fig. 6.

retardateur pour les électrons. V_2 a une grande valeur (30 volts) par rapport à celle du potentiel d'ionisation de l'hydrogène. Les connexions sont faites de telle sorte que la différence $V_2 - V_1$ reste constante pour toutes les valeurs de V_1 , ce qui empêche les électrons qui, suffisamment accélérés par V_1 , auraient pu arriver ou dépasser sans choc la grille G_2 . On donne à V_3 une valeur, variant d'après les conditions de l'expérience (pression du gaz ou intensité du courant thermionique), entre 4 et 10 volts, dans un sens ou dans l'autre par rapport à V_2 .

On mesure le courant de plaque au galvanomètre pour

chaque valeur de V_1 et on construit les courbes courant-potentiel : $I=f(V_1)$, pour V_3 dans un sens et dans l'autre.

Si les courbes montrent que la plaque se charge négativement pour V_3 opposé à V_2 , on conclut que l'effet de radiation est plus grand que celui de l'ionisation. C'est le cas pour les branches comprises entre 13 et 16 volts, des courbes B et C sur la figure 6.

Quand l'ionisation devient prédominante, la courbe monte brusquement vers les valeurs positives du courant au galvanomètre. C'est ce qu'on voit sur les parties situées au delà de 16 volts des trois courbes A, B et C de la figure 6.

Si le champ V_3 est de même sens que V_2 alors je retrouve des courbes courant-potentiel semblables à celles de la figure 5.

Troisième méthode. — Comme le montre la courbe de répartition des vitesses électroniques (fig. 8), dans un faisceau d'électrons, pratiquement homogène, il s'en trouve toujours un certain nombre de plus lents et d'autres plus rapides.

Quand il n'y a pas de chocs, le nombre des électrons lents dans un faisceau, diminue à mesure que le potentiel accélérateur augmente.

Quand ce potentiel atteint une valeur critique, il se produit une diminution du courant électronique arrivant à la plaque, à cause de la perte d'énergie provenant de la diminution des vitesses électroniques par l'effet des chocs. Dans ces conditions le nombre des électrons lents qui arrivent à la plaque, après avoir été de nouveau accélérés, se trouve augmenté.

Si le potentiel accélérateur augmente encore, le nombre des électrons lents diminue de nouveau. La succession des maxima et minima se produit chaque fois qu'on atteint et qu'on dépasse un potentiel critique.

Le dispositif employé pour la réalisation pratique de cette méthode est représenté dans la figure 7.

sous de 0,2 volt, sont retardés dans l'espace G_2P et ne peuvent arriver à la plaque.

Le nombre des électrons lents qui arrivent à la plaque avec des vitesses comprises entre 0 et 0,2 volt, s'obtient par la différence $N_0 - N_{0,2}$ qui (par division avec I_0) sera réduite pour tous les potentiels accélérateurs dans le même rapport :

$$N_0 - N_{0,2} = \frac{I_0 - I_{0,2}}{I_0} .$$

On construit la courbe : $N_0 - N_{0,2} = f(V_1)$.

Si pour une valeur V_m du potentiel accélérateur V_1 , la courbe présente un maximum, le vrai potentiel critique V_c sera déterminé par la relation :

$$V_m = V_c + 0,2$$

et alors :

$$V_c = V_m - 0,2.$$

Avec cette méthode j'ai pu vérifier les déterminations faites par les méthodes précédentes.

J'ai effectué les déterminations par groupes de 2 volts autour de chaque point critique observé précédemment. Par exemple : entre 10 et 12 volts, j'ai fait les mesures de I_0 et $I_{0,2}$ au galvanomètre, pour les valeurs du potentiel accélérateur V_1 de 0,2 en 0,2 volts. Un faible maximum de la courbe courant-potential $N_0 - N_{0,2}$ existe entre 11 et 12 volts. Aussi pour le groupe 12-14 volts un maximum autour de 13,5 volts et pour le groupe 14-17 volts, un maximum autour de 16,5 volts, etc.

CHAPITRE III

Marche d'une expérience.

Au début de chaque expérience on allume le filament et on ne commence les mesures d'ionisation que lorsque le thermomètre qui marque le dixième de degré et qui a son réservoir presque dans l'intérieur de l'appareil à décharge, montre qu'un régime constant s'est établi entre la température du gaz et celle du milieu ambiant.

On a grand soin pendant ce temps de surveiller la température du filament ; à de courts intervalles de temps, on compense les faibles variations de l'intensité du courant qui passe dans le filament, par de petites variations de la résistance extérieure r_3 .

En faisant varier le courant de chauffage au cours d'une expérience, on changerait non seulement la température de la cathode mais encore la distribution des vitesses électroniques. On pourrait même craindre que le libre parcours des molécules du gaz ne soit modifié assez pour rendre une correction nécessaire. Dans les conditions où j'ai opéré, cette correction est tout à fait négligeable.

D'après les recherches de Barus (1), la grandeur du libre parcours moyen des molécules d'hydrogène varie entre 0^0 et 1300^0 C. proportionnellement à l'expression : $(1 + \alpha T)^{\frac{1}{6}}$, relation vérifiée par Southerland (93). On voit que cette correction ne saurait avoir une valeur notable, surtout si on pense que la cohésion de l'hydrogène est très faible.

Avant de commencer les mesures des potentiels critiques, je m'assure par une série d'essais préliminaires que le courant thermionique est *au-dessous de sa valeur de satura-*

tion pour la température employée et pour la pression du gaz.

Je relie ensemble les grilles et la plaque et je les mets à un potentiel commun constant, 10 volts par exemple.

Je fais varier l'intensité du courant de chauffage du filament en notant les divisions de l'ampèremètre sensible A et en même temps les divisions du micro-ampèremètre (mA), qui donne l'intensité du courant thermionique : filament-anode.

Je construis ensuite les courbes intensité du courant de chauffage-intensité du courant thermionique, pour chaque valeur du potentiel accélérateur 12, 14, 16, 20 volts.

Je me rends compte ainsi quelles sont les limites de température au-dessous desquelles il faut maintenir le filament employé, pour ne pas atteindre le palier de saturation de l'émission.

Ces essais étaient complétés ensuite par une autre série de courbes : courant thermionique-potentiel accélérateur pour une température constante, choisie parmi les plus convenables de celles qui correspondent aux courbes précédentes.

J'étalonnais ainsi, en quelque sorte, mon filament émissif et je pouvais éviter à volonté les valeurs de saturation du courant thermionique.

Dans mes expériences les variations du courant de chauffage du filament n'ont conduit à atteindre le palier de saturation de la courbe du courant thermionique, pour aucun des potentiels accélérateurs employés ; toutes mes mesures, pour les pressions du gaz employées, ont été faites en dessous de cette valeur.

Après ces essais, sans arrêter le courant de chauffage du filament, j'établissais les champs électriques dans l'ordre demandé pour les différentes méthodes de mesure des potentiels critiques.

A ce moment je mesurais la pression du gaz.

Enfin en variant progressivement le potentiel accélérateur V_1 , je notais pour chacune de ses valeurs les indications du galvanomètre sensible de plaque. En même temps, je notais aussi les indications du micro-ampèremètre qui donnait l'intensité du courant thermionique ; sans perdre de vue le contrôle de la température du filament, qui devait rester constante.

Ce dernier contrôle de la température est très nécessaire pour les potentiels voisins du potentiel d'ionisation de la molécule (16-17 volts). Comme je l'ai constaté, des variations très accentuées de la température du filament peuvent se produire, dont les compensations devront être faites avec soin.

A la fin de chaque série de mesures je notais de nouveau la pression du gaz, qui ne montrait aucune variation notable.

Au cours de ces mesures, j'ai pu faire aussi une foule d'autres observations relatives à des phénomènes secondaires, liés à l'émission thermionique dans l'hydrogène, et qui sont souvent assez gênants. Ainsi, par exemple : l'émission d'un filament « neuf », qui est allumé pour la première fois dans l'hydrogène, est beaucoup plus forte que celle du même filament après une série d'allumages.

L'émission de ces filaments neufs est d'autant plus grande que la pression est plus élevée. Pour une même température du filament, l'émission a varié peu dans mes expériences, quand la pression du gaz n'a pas dépassé 0 mm. 01.

D'après Wilson (106), l'émission d'un filament neuf, pour une température donnée, est liée à la pression de l'hydrogène par la formule : $i = B.p^u$ (B et u sont indépendantes de la pression du gaz mais peuvent varier légèrement avec la température ; u varie entre 1 et 0,5). Il est plus correct d'écrire $i = B(1 + a.p^2)^u$, car dans le vide complet, le courant thermionique doit se réduire à une valeur limite différente de zéro.

Ces phénomènes de vieillissement des filaments peuvent

s'expliquer en partie par une absorption du gaz à la surface du métal (platine), la quantité de gaz absorbée variant avec la température du métal.

Des expériences dans ce sens ont été faites par Wilson qui, en nettoyant le filament avec NO_3H et en le lavant ensuite avec de l'air et de l'oxygène pendant qu'il était chauffé, a réussi à abaisser l'émission au delà de mille fois l'émission primitive à la même température ⁽¹⁾.

Richardson (89) a étudié l'émission d'un tel filament bien débarrassé de toute trace de gaz, dans une atmosphère d'air et dans un courant d'hydrogène. Il a observé que l'émission du métal est très faible dans l'air, ainsi que dans l'hydrogène, quoique la vitesse de celui-ci allait jusqu'à un débit de 2 cm^3 par unité de surface et par seconde. Sa conclusion est que l'émission du platine n'est pas conditionnée par la quantité de l'hydrogène absorbé. Il trouve aussi que l'émission reste constante pour les pressions entre 1 mm. et 0 mm. 001 et même quand le filament cède dans le vide une quantité notable d'hydrogène sous l'influence de la chaleur.

Wilson considère que ces faits se rapportent seulement aux filaments « vieux », c'est-à-dire à ceux qui ont été chauffés longtemps dans l'hydrogène.

Quoi qu'il en soit il est certain que l'émission des vieux filaments est gênée par la présence de l'air ou de l'oxygène.

(1) A pression constante, l'émission varie avec la température d'après l'équation :

$$i = A \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{b}{T}},$$

A est proportionnelle avec la concentration des électrons intérieurs et b avec le travail de leur extraction.

Dans le dernier temps on emploie la formule complétée :

$$i = A \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{b}{T} - \frac{e\varphi_m}{kT}},$$

φ_m est le minimum de potentiel causé par l'émission thermique.

J'ai constaté souvent que la diminution du courant électronique était accompagnée de la présence de traces de ces gaz dans mon appareil.

Les possibilités d'interprétation des phénomènes d'émission dans l'hydrogène sont les suivantes :

a) L'émission est augmentée par la présence de l'hydrogène à la surface du métal ;

b) L'hydrogène se trouve en partie comme une solution de gaz parmi les molécules de la surface du métal, et peut-être une autre partie à l'état de composé chimique très stable ;

c) Ce composé chimique se forme très lentement.

L'émission électronique dans l'hydrogène est aussi sensible aux variations du *champ électrique*. Presque négligeables pour les champs faibles, ces variations deviennent notables pour les grands champs accélérateurs (200 volts) où apparaît une grande instabilité du courant.

Quand le potentiel est suffisamment grand et constant, l'intensité du courant *diminue avec le temps*. Ces effets ne paraissent pas quand le filament est chargé positivement.

L'explication doit être celle-ci : quand on applique un grand potentiel, le nombre des ions positifs formés est très grand et ils viennent frapper le filament en empêchant ainsi l'émission électronique régulière. Quand le potentiel diminue, la reformation de la couche de gaz ⁽¹⁾ à la surface du filament s'accomplit lentement et les conditions initiales se retrouvent.

L'explication est certainement moins simple quand le filament a été chauffé d'avance dans une atmosphère d'oxygène, parce que l'émission, fortement diminuée dans ce cas, revient lentement à sa valeur primitive quand le même filament est chauffé de nouveau dans l'hydrogène.

(1) L'épaisseur de la couche est de l'ordre $2 \cdot 10^{-8}$ cm.

CHAPITRE IV

Corrections

Les valeurs des potentiels lues sur les appareils de mesure ne sont pas toujours celles des potentiels critiques vrais. Les causes d'erreurs suivantes peuvent en effet intervenir :

a) Une différence de potentiel de contact entre les électrodes qui résulte de l'emploi de métaux différents et dont les surfaces peuvent être recouvertes d'impuretés ;

b) Les différences entre les vitesses initiales thermiques des électrons, qui se distribuent d'après la loi de Maxwell et qui en moyenne correspondent à une tension d'un volt ;

c) Les variations de potentiels qui apparaissent du fait que la grille est discontinue. Ces variations sont négligeables d'après les travaux de Inge et Walter (65) ;

d) Une chute de potentiel le long du filament ;

e) La formation d'une charge spatiale négative qui pour les fortes émissions électroniques, crée un champ parasite ;

f) Le passage de la décharge sous la forme d'un arc à faible tension, qui prend naissance pour une grande densité de courant et qui entraîne la formation d'une charge spatiale positive.

On peut se demander dans quelle mesure le faisceau électronique peut rester homogène, malgré ces nombreuses causes perturbatrices ; dans quelle mesure aussi son homogénéité varie avec la vitesse, la direction, le nombre de chocs et les réflexions des électrons.

On peut se demander également si les réflexions des électrons sur les surfaces métalliques des électrodes et si les variations de la température du filament peuvent modifier sensiblement les conditions de choc.

En plus des électrons, il faut tenir compte de la présence des corps formés par choc, c'est-à-dire des ions.

Par suite des recombinaisons éventuelles, des conditions géométriques du champ électrique et de l'existence possible du potentiel de contact, jusqu'à quelle distance en moyenne les électrons peuvent-ils avancer vers la plaque ?

..

La plupart de ces causes d'erreurs sont à peu près négligeables et du grand nombre des expériences faites pour trouver les réponses aux questions précédentes, se dégage la nécessité de faire seulement les trois corrections suivantes :

- 1° Correction pour la chute de potentiel le long du filament ;
- 2° Correction due aux vitesses thermiques des électrons ;
- 3° Correction due aux charges spatiales.

Chute de potentiel le long du filament. — Dans un grand nombre d'expériences on prend comme différence de potentiel maxima existant dans l'appareil, la différence de potentiel entre l'anode et l'extrémité négative du filament. Un calcul simple peut nous montrer l'effet de la chute de potentiel qui existe le long du filament.

Soit v = cette chute de potentiel et V = le potentiel accélérateur, l est la longueur du fil.

Si le pôle négatif de la pile P, qui maintient le potentiel V , est lié à l'extrémité négative du filament, le potentiel de l'anode vis-à-vis d'un élément dx du filament situé à la distance x de son extrémité négative est : $V - \frac{v}{l} x$; si le pôle négatif de P est lié à l'extrémité positive du filament, le potentiel de l'anode par rapport à un élément dx situé à la distance x de l'extrémité positive du filament, sera :

$$V + \frac{v}{l} x.$$

L'intensité du courant électronique entre l'anode et l'élément dx sera :

$$di = \frac{2\sqrt{2}}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{m}} \left(V \pm \frac{v}{l} x \right)^{\frac{3}{2}} dx,$$

de sorte que par intégration, entre les limites 0 et l , on a la relation :

$$I = K \cdot l \cdot V^{\frac{3}{2}} \left(1 \pm \frac{3}{4} \cdot \frac{v}{V} \right) \quad \text{avec :} \quad K = \frac{2\sqrt{2}}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{m}}.$$

On voit ainsi l'influence exacte que peut avoir cette chute ohmique sur le choix du potentiel accélérateur.

Du fait du refroidissement aux extrémités du filament, la chute de potentiel se trouve d'ailleurs, en réalité, localisée dans un intervalle très court au centre du filament qui est la partie la plus émissive.

La grandeur de l'effet de refroidissement a été bien étudiée.

Il apparaît que si on prend un point à l'extrémité négative du filament de façon que l'émission de celui-ci soit 0,1 de celle de la partie la plus chaude du filament, la différence de potentiel entre ces deux points est d'environ 0,3 volt.

Cette quantité doit être, conformément à la formule établie, *retranchée du nombre des volts mesurés.*

Dans mes expériences la différence de potentiel entre les extrémités du filament v est de 0,8 à 1 volt.

Je prenais comme origine des potentiels accélérateurs le milieu d'une résistance de 180 ohms, en dérivation aux extrémités du filament; *la correction était alors de l'ordre de 0,5 volts.*

Par l'introduction de la grande résistance entre les bornes du filament, je pouvais donc abaisser sensiblement la correction à faire aux potentiels accélérateurs lus.

Erreurs provenant de la vitesse initiale des électrons. — Théoriquement l'énergie cinétique des électrons émis par un corps chaud est égale à $2kT$ (k est la constante de Boltzmann ⁽¹⁾ et T la température absolue du corps). Cette énergie est différente de celle d'une molécule gazeuse en équilibre thermique à la même température, laquelle est : $\frac{3}{2} kT$. Cela tient à ce que les grandes vitesses sont plus fréquentes dans un courant d'électrons émis que dans un système d'électrons en équilibre statique à une température donnée.

Pour des températures voisines de 2500° abs. la valeur de l'énergie cinétique des électrons émis correspond à celle qu'ils acquièrent en se déplaçant dans un champ électrique uniforme de 0,43 volt ⁽²⁾. Cette valeur doit être ajoutée au potentiel appliqué. On observe qu'elle compense presque la correction de la chute de potentiel le long du filament. Mais il est recommandable de déterminer cette correction précisément pour la source employée dans mes expériences.

Si la distribution des vitesses se fait suivant la loi de Maxwell, fait bien vérifié par de nombreuses expériences depuis les travaux de Richardson ⁽³⁾, un nombre appréciable d'électrons émis ont une énergie correspondant à une valeur inférieure à 1 volt.

Pour déterminer expérimentalement la vitesse initiale des électrons et obtenir le pourcentage de ceux qui correspondent à des vitesses différentes, dans les conditions mêmes de mes expériences, je porte la plaque à des potentiels variables inférieurs à celui de la grille. Ce dernier garde une valeur constante, positive et inférieure à celle qui produit l'ionisa-

(¹) $k = \frac{R}{N} = 1,372 \cdot 10^{-16}$ ergs/degré, constante des gaz rapportée à une molécule libre.

(²) Pour $T = 2500^{\circ}$, $2kT = 685 \cdot 10^{-13}$ ergs. Comme $eV = 2kT \cdot 300$, nous avons la valeur correspondante $V = 0,43$ volt.

(³) O. W. RICHARDSON, *Phil. Mag.*, 16, 1908, pp. 353 et 890; 17, 1909, p. 813; 18, 1910, p. 681.

tion du gaz, afin d'éviter l'apparition d'ions positifs susceptibles de modifier la distribution de la charge spatiale. On construit graphiquement la courbe C en prenant comme ordonnées l'intensité du courant électronique et comme abscisses la différence entre les potentiels accélérateur et retardateur.

Pour obtenir la courbe différentielle C', on prend les tangentes géométriques en un grand nombre de points de la courbe électronique C, on conserve les mêmes abscisses, et on

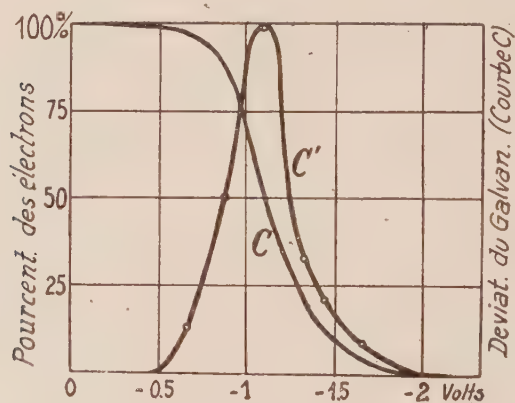


Fig. 8.

considère comme ordonnées de chaque point de C' la valeur de la tangente trigonométrique de l'angle fait par la tangente correspondante avec l'axe des abscisses.

Cette courbe dérivée donne la courbe de distribution des vitesses électroniques, et ses ordonnées sont proportionnelles aux nombres d'électrons émis à différentes vitesses.

J'ai construit un certain nombre de courbes électroniques dans différentes conditions et observé que leur maximum de pente se trouve aux environs de zéro volt, c'est-à-dire quand le potentiel accélérateur est égal au potentiel retardateur. La

position de la pente maxima peut être influencée par le courant de chauffage du filament.

Pour arriver à faire une correction sur les courbes d'ionisation, on affaiblit le courant de chauffage du filament et par des essais successifs on trouve la courbe électronique qui a sa pente maxima vers zéro volt.

Pour sa courbe différentielle on prend la valeur de la tangente maxima égale à 100. Ainsi l'ordonnée de chaque point de cette courbe représente le pourcentage des électrons qui peuvent arriver à la plaque, nombre qui correspond à une valeur précise du potentiel.

On trouve ainsi le minimum de la valeur la plus probable de l'énergie propre des électrons et j'ai en même temps la valeur moyenne de l'énergie avec laquelle les électrons émis arrivent à la plaque.

D'après la figure 8 qui représente la moyenne des courbes de distribution des vitesses électroniques, pour un potentiel de plaque retardeur de 12 volts, on peut voir que la valeur la plus probable de l'énergie propre d'un électron est celle qui correspond à une différence de potentiel comprise entre 1 et 1,2 volt. Une faible partie seulement des électrons, approximativement 25 o/o, ont une énergie correspondant à 1,5-2 volts ; la presque totalité des énergies électroniques sont comprises entre 0,5-2 volts.

La correction qui intervient dans la détermination des potentiels critiques n'est donc pas plus grande que 1,1 volts, *nombre qui doit être ajouté aux valeurs des potentiels déterminées.*

Correction de charge spatiale. — Pour obtenir un courant électronique suffisant, c'est-à-dire assez riche en électrons ayant des vitesses capables de remonter la zone négative qui existe autour du filament à cause de la charge spatiale, il faut employer une source d'électrons dont l'intensité du cou-

rant de saturation est plus élevée que l'intensité du courant employé dans l'expérience.

Pour des vitesses assez grandes du courant électronique les charges spatiales créées deviennent très notables; mais même pour des faibles vitesses, la densité par unité de volume peut devenir suffisamment grande pour changer sensiblement le potentiel à l'intérieur du faisceau électronique. Il est nécessaire de calculer la valeur maxima de cette densité, dans les conditions de mes expériences.

L'énergie cinétique d'un électron qui se trouve à une distance x de la cathode, dans un champ électrique V est donnée par la formule :

$$\frac{1}{2} mv^2 = eV.$$

La distribution du gradient de potentiel sera donnée par l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = 4\pi\rho$$

ρ étant la densité de la charge négative à l'abscisse x .

Or, en chaque point de l'espace occupé par un gaz qui subit seulement des chocs élastiques, l'intensité du courant électronique est donnée par :

$$i = \rho v.$$

Donc :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = 4\pi\rho = 2\pi \sqrt{\frac{2m}{e}} \cdot \frac{I}{\sqrt{V}}.$$

L'intégration de l'équation montre que l'intensité du courant électronique par unité de section droite ne peut dépasser la valeur maxima :

$$(1) \quad I_m = \frac{2}{9} \cdot \frac{V^2}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{e}{m}} \cdot \frac{V^{\frac{3}{2}}}{a^2},$$

ou :

$$I_m = 4,63.10^{-6} \cdot \frac{V^{\frac{3}{2}}}{a^2},$$

($2a$ étant la distance entre les deux électrodes).

Mais pour la même intensité du courant électronique, donnée par la formule (1), la courbe de distribution du potentiel entre l'anode et la cathode ne sera pas la même dans les gaz ou dans le vide.

Dans les gaz où se produisent seulement des *chocs élastiques* entre les électrons et les molécules, on distingue trois sortes de courbes pour le gradient de potentiel.

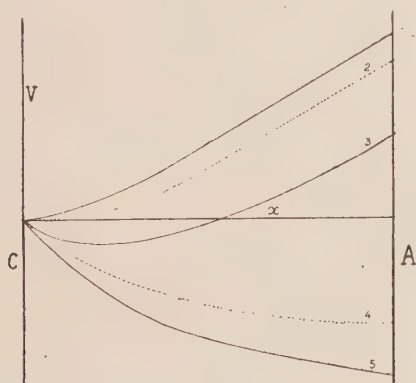


Fig. 9.

Quand il s'agit d'un courant électronique saturé, donné par la formule (1), et un potentiel de la plaque tel que chaque électron émis par la cathode arrive à l'anode, on comprend que le gradient du potentiel ne puisse être négatif (fig. 9, courbe 1).

Si le potentiel de plaque augmente, la courbe s'élève progressivement. Pour une valeur du potentiel juste suffisante pour que le courant créé soit neutralisé par la charge spatiale, le gradient à la surface de la cathode est zéro tandis

que dans tous les autres points de l'espace il est positif (courbe 2).

Les courbes de la deuxième catégorie s'obtiennent quand le potentiel de plaque est plus petit que celui nécessaire pour avoir la courbe 2; le gradient à la surface de la cathode est alors négatif et c'est seulement à une certaine distance qu'il devient positif; cette distance correspond sur la courbe à un minimum V' du potentiel.

Les valeurs de V' et de sa distance x' à la cathode varient en raison inverse du potentiel de l'anode.

Quand le potentiel de plaque devient zéro le gradient est négatif. Une courbe, en quelque sorte limite, entre la deuxième et la troisième catégorie, est celle qui a son minimum V' correspondant à une valeur de x' égale à la distance $2a$ entre les électrodes. Pour ce cas le gradient de l'anode est zéro et le courant électronique est déterminé seulement par le nombre des électrons émis avec une énergie suffisante pour vaincre cette chute de potentiel.

Quand le potentiel de la plaque diminue encore, le gradient reste négatif (courbe 5).

Ces cas peuvent se présenter, comme nous l'avons dit, dans les phénomènes de chocs élastiques; pour les *chocs inélastiques* et particulièrement dans le cas de l'ionisation du gaz, la distribution de la charge spatiale positive peut revêtir des aspects très variés. Ce sont les courbes de distribution des potentiels de la deuxième catégorie qui se présentent le plus souvent.

Dans les expériences on a toujours besoin d'employer une électrode supplémentaire (une grille) à un potentiel V_0 , entre la cathode et l'anode. Si la grille et la plaque sont reliées ensemble de façon qu'il y ait entre elles un champ électrique pratiquement nul, dans lequel se produisent les rencontres des électrons et des molécules, les considérations précédentes se trouvent simplifiées.

La présence dans cet espace du flux électronique homo-

gène de vitesse déterminée correspondant au potentiel V_0 , produit un minimum de potentiel $V'_{\min.}$ qui se trouve, d'après les considérations de Bricout ⁽¹⁾, à égale distance entre la grille et la plaque. Sa valeur est définie par l'expression :

$$(2) \quad V'_{\min.} = V_0 \cos^2 \frac{\omega + 2\pi}{3},$$

avec :

$$\omega = \arccos \left[\frac{9\pi}{2} \cdot \sqrt{\frac{2m}{e}} \cdot \frac{1a^2}{V_0^2} - 1 \right]; \quad 0 \leq \omega \leq \pi.$$

Pour une valeur donnée de I et de V_0 , ce minimum est d'autant plus prononcé que la distance entre la grille et la plaque est plus grande. Dans le tableau suivant on trouve une série de valeurs pour le minimum V' obtenues en introduisant dans la formule (2) diverses valeurs possibles du rapport $\frac{I}{I_m}$.

$\frac{I}{I_m}$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\frac{V'}{V_0}$	0,977	0,954	0,907	0,858	0,805	0,750
$\frac{I}{I_m}$	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	-
$\frac{V'}{V_0}$	0,689	0,624	0,547	0,452	0,250	

On déduit facilement de ces résultats *l'intensité du courant*

(1) P. BRICOUT. *Compt. Rend.*, 183, 1926, p. 1269.

électronique pour laquelle la variation relative du potentiel à l'intérieur du faisceau atteint une valeur donnée k . En examinant le tableau ci-dessus on observe pour les deux dernières valeurs du rapport $\frac{I}{I_m}$, c'est-à-dire tout près de la saturation, le rapport $\frac{\Delta V}{V}$ atteint à peine la valeur 0,5. Donc tant que le rapport $\frac{\Delta V}{V}$ reste inférieur à 0,5 on peut écrire très sensiblement :

$$k = \frac{\Delta V}{V} = 0,5 \frac{I}{I_m}.$$

Remplaçant cette valeur de $I = (k \ 0,5) I_m$ dans l'équation (1) on trouve l'expression :

$$I = \frac{4V^2}{9\pi} \cdot k \cdot \sqrt{\frac{e}{m}} \cdot \frac{V^2}{a^2} = 9,26 \cdot 10^{-6} \cdot k \cdot \frac{V^2}{a^2} \text{ (Amp. cm}^2\text{)}.$$

Dans mes expériences, avec une seule grille, j'avais $a = 0 \text{ cm. } 4$ et $V = 11$ volts (valeur autour de laquelle les mesures sont très difficiles) pour k égal à 1 0/0 on obtient :

$$I = 21 \cdot 10^{-6} \text{ Amp./cm}^2.$$

Cette valeur de l'intensité du courant électronique donne en quelque sorte le *maximum du courant à employer* pour que l'influence défavorable de la charge spatiale soit toujours au-dessous d'une valeur fixée à 1 0/0. Le calcul de ces valeurs limites pour quelques autres potentiels accélérateurs intéressants de l'hydrogène, donne les résultats suivants :

Potentiels	Limite de I pour $k = 1 \ 0/0$
16 v.	$37 \cdot 10^{-8} \text{ amp.}$
20 v.	$51 \cdot 10^{-8} \text{ »}$
30 v.	$12 \cdot 10^{-5} \text{ »}$

Or en comparant ces valeurs de I avec celles que j'ai employées dans les déterminations, on observe facilement que je n'ai pas dépassé, pour les potentiels accélérateurs appliqués, les valeurs limites du tableau.

Je pouvais donc considérer que le faisceau électronique employé n'était pas gêné d'une façon sensible par une charge spatiale produite par son inhomogénéité.

Les corrections que j'ai dû faire aux potentiels mesurés ont donc été les suivantes :

Chute de potentiel le long du filament	— 0,5 volt
Distribution des vitesses thermiques. . . .	+ 1,1 volt
A ajouter environ. . . .	+ 0,6 volt.

Cette correction n'a été faite que pour les valeurs expérimentales des potentiels critiques trouvées dans des conditions semblables à celles qui ont permis le calcul des corrections. Ce sont justement les valeurs les plus faibles du tableau I.

CHAPITRE V

Aspect de la décharge. Arcs à faible potentiel.

On sait que l'intensité du courant électronique, dans le vide, dépend du potentiel accélérateur selon la formule :

$i = k \cdot V^{\frac{3}{2}}$, tant que le courant électronique reste au-dessous de sa valeur de saturation.

Dans un gaz, le courant peut s'éloigner notablement de la valeur donnée par cette formule, quand le potentiel accélérateur est supérieur au potentiel d'ionisation. Dans ces conditions, en effet, les ions positifs formés peuvent neutraliser partiellement ou complètement, la charge négative autour du filament, facilitant ainsi l'émission électronique de la cathode. On comprend mieux leur action, si on pense qu'ils ont une grande masse et par conséquent, de faibles déplacements. Ils peuvent donc former facilement autour de la cathode une forte zone positive qui sera difficilement franchie par les électrons accélérés.

Pour l'hydrogène, par exemple, un ion positif (H_2^+) neutralise 350 électrons ⁽¹⁾ et détermine ainsi l'émission d'un nombre égal d'électrons. Ainsi pour les faibles potentiels accélérateurs, on ne peut atteindre le courant de saturation ; il se produit seulement une élévation de température de la cathode, et une émission électronique progressivement croissante.

Si la chute de potentiel est assez grande pour pouvoir

⁽¹⁾ Chaque ion positif neutralise : $4\sqrt{2} \cdot \sqrt{1846 \cdot M}$ électrons ;
M = masse de la molécule.

influencer cette couche d'ions, c'est-à-dire qu'elle puisse provoquer une avalanche d'ions, il peut arriver alors une forte augmentation du courant électronique — par la chute de ces ions vers le filament — susceptible de dépasser la valeur de saturation.

Le phénomène d'arc reste ainsi dans le cadre de l'émission électronique normale. Il commence quand l'intensité du courant électronique s'éloigne de la loi $V^{\frac{3}{2}}$ et continue jusqu'à ce que l'intensité du courant électronique dépasse la saturation. A partir de ce moment, l'intensité du courant n'est plus sensible aux variations du potentiel. Soit V_z le potentiel d'allumage de l'arc. Une fois l'arc allumé on peut arriver, en diminuant le potentiel accélérateur, à maintenir l'arc constant pour une tension plus petite que V_z .

Le potentiel V_z n'est pas une constante caractéristique, car sa valeur peut être modifiée par la température de la cathode et par la pression du gaz.

Pour de faibles pressions, V_z diminue et se rapproche de V_r , le potentiel de résonance du gaz, à mesure que la température du filament augmente.

La courbe courant-potentiel présente le phénomène d'hystérésis, à cause de la stabilité de l'ionisation dans le gaz.

La production de l'arc est accompagnée d'une augmentation de l'émission lumineuse de la décharge, dont l'analyse permet l'étude approfondie du phénomène.

Evolution de la décharge. Avec l'hydrogène à des pressions convenables (entre 0,005-0,5 mm.) j'ai pu suivre l'évolution de la décharge, pour différentes températures du filament.

L'élévation du courant est bien nette à partir de 16 volts. Vers 30 volts la lumière devient intense et une série d'oscillations de la décharge apparaissent. Si le potentiel croît encore, la fréquence des oscillations croît aussi, mais à condition que l'augmentation du potentiel soit progressive. Par l'appli-

cation brusque du potentiel on n'obtient aucune oscillation de l'arc.

L'intensité du courant, correspondant à une oscillation, diminue avec le temps. On peut dire que la durée d'une oscillation est constante pour un potentiel et une pression donnés. Ces phénomènes peuvent être suivis au milliampère-mètre du circuit filament-anode qui suit les oscillations.

Les phénomènes d'oscillations ne sont pas influencés par la présence de l'air liquide autour du piège qui se trouve en bas de l'appareil.

Les expériences et les considérations théoriques sur les oscillations dans les gaz rares (pour lesquels ces phénomènes sont très intenses), ont montré qu'elles sont dues à des interruptions de courant. L'augmentation de la chute de potentiel cathodique, qui accompagne la création de la forte charge spatiale positive, réduit le potentiel accélérateur jusqu'à une valeur où aucune excitation de molécules n'est plus possible. Mais l'ionisation continue, pendant ce court intervalle de temps, jusqu'à la neutralisation complète des ions préalablement formés.

Pendant ce temps, le courant dans l'arc diminue, le potentiel augmente, jusqu'à ce que finalement l'excitation recommence et que le cycle se répète.

Il est clair d'après cela que la fréquence des oscillations doit être déterminée par le temps de formation et de disparition de la charge spatiale positive autour du filament.

L'ionisation intense qui caractérise l'arc à faible potentiel peut être le résultat de plusieurs actions combinées :

- a) Un processus d'ionisation par chocs successifs.
- b) Un processus d'ionisation par l'absorption d'une radiation.
- c) L'ionisation par actions photo-électriques successives.

Le phénomène d'absorption d'une radiation peut jouer un rôle important, étant un facteur qui dépend de l'émission électronique et de la pression. Il est possible que l'ionisation

par chocs successifs soit de la même importance que l'absorption de radiation, pour les grandes pressions. D'après Compton, l'ionisation par chocs successifs est en général beaucoup moins importante.

Si pour les gaz monoatomiques ou vapeurs des métaux, les hypothèses citées sont suffisamment confirmées par l'expérience, dans le cas des gaz biatomiques (surtout l'hydrogène) l'explication n'est pas suffisante.

On est tenté de croire à la présence d'impuretés dans la masse du gaz (dont on connaît l'influence catalytique sur l'hydrogène).

Stead et Trevelyan soutiennent cette dernière hypothèse. D'après eux, plusieurs phénomènes se produisent simultanément pendant l'allumage de l'arc : formation d'un composé endothermique avec le métal du filament (composé stable pour les hautes températures) et d'un autre composé, stable aux basses températures, avec les métaux des électrodes. Ils attribuent les oscillations de la décharge à la formation et la décomposition des minimes quantités d'hydrocarbures, qui se produisent également.

Tout en reconnaissant le rôle que peuvent jouer les impuretés dans les phénomènes de cette sorte, je ne peux le tenir pour essentiel, car dans aucun des cas où je les ai observés, je n'ai relevé la moindre impureté dans le spectre émis par l'hydrogène dans ces conditions.

Il m'a été impossible d'allumer l'arc à des potentiels plus petits que le potentiel d'ionisation de ce gaz. Cela tient probablement aux pertes d'énergie par chocs mous dans l'hydrogène et au fait que les molécules sont incapables d'absorber et de réémettre fortement une radiation de résonance.

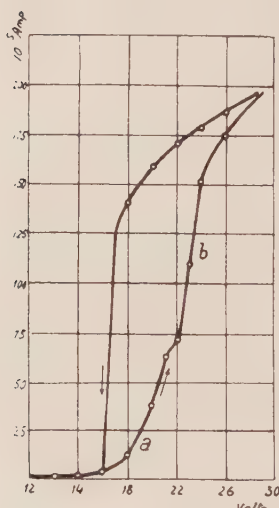
Les potentiels, où l'arc se produit, varient avec la pression.

Il sont toujours plus grands que les potentiels de disparition de l'arc, pour la même pression.

Très probablement les pertes d'énergie par chocs mous, dans ce gaz sont plus grandes pour les pressions élevées ;

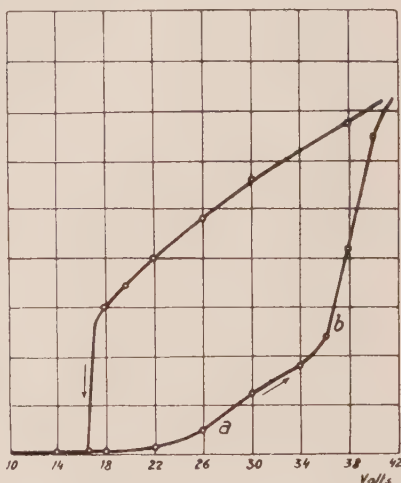
ainsi que la différence de potentiel nécessaire pour qu'un électron franchisse l'espace positif avec l'énergie suffisante pour ioniser, est plus grande à mesure que la pression du gaz augmente.

En diminuant le potentiel accélérateur, on retrouve pour



Pres. 0.3 mm

Fig. 10.



Pres. 1.2 mm

Fig. 11.

le potentiel de disparition de l'arc, une valeur plus constante.

Pour des pressions jusqu'à 1 mm. 5 celui-ci reste très voisin de 16 volts, le potentiel d'ionisation de la molécule d'hydrogène.

Le tableau suivant contient quelques valeurs pour les potentiels de production et de disparition de l'arc à différentes pressions :

Pressions mm.	Potent. de production volts		Pot. de disparition volts	
1,3	19,5	29.		16,8
1,0	18,5	28,5		16,5
0,7	19			15,5
0,5	18			15,8
0,3	17			15,9

Les résultats pour les pressions de 0 mm. 3 et 1 mm. 2 se trouvent dans les figures 10 et 11.

Un exemple du cas où l'arc présente des oscillations est figuré dans la courbe 12. Le domaine d'instabilité de l'arc est figuré en traits pointillés. Il correspond à une diminution de potentiel accélérateur pour la courbe ascendante, à un accroissement pour la branche descendante.

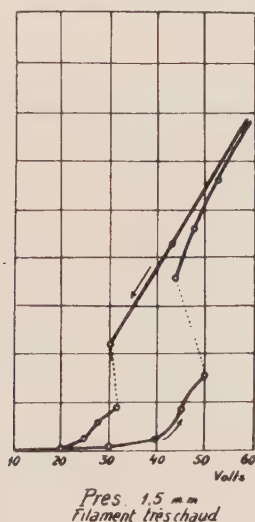


Fig. 12.

Quelques auteurs ⁽¹⁾ ont signalé certains de ces caractères de la décharge électronique dans l'hydrogène, mais tous ont employé un appareil à deux électrodes (filament-plaque ou filament-grille).

Dans ces conditions la chute de potentiel se produit entre le filament et l'anode et le potentiel de la région lumineuse

(¹) O. S. DUFFENDACK. *Phys. Rev.*, 20, 1922, p. 665; — O. W. RICHARDSON et T. TANAKA. *Proc. Roy. Soc.*, 106, 1924, p. 640; — J. OISHI et K. YOSIOKA. *Proc. Phys. Mat. Soc. Jap.*, 12, 1930, p. 1.

autour de l'anode n'est pas très différent de celui de l'anode. Dans ce cas les deux portions *a* et *b* de la courbe courant-potentiel sont tout à fait séparées et se retrouvent pour la branche descendante.

Dans mes expériences, la grille étant reliée à la plaque, on réduit beaucoup la charge spatiale et les deux portions de la courbe (*a* et *b*) sont très rapprochées sur la branche ascendante, indiscernables sur la courbe descendante, comme sur les figures 10, 11 et 12.

Pour les séries d'expériences où la température du filament n'est pas très grande (0,6-1 ampère) et la pression du gaz au-dessous de 0 mm. 1, l'évolution de la décharge est la suivante :

Types de décharge. — Le premier accroissement brusque du courant électronique (16-19 volts) est accompagné de l'apparition d'une lumière bleuâtre dont le contour bien délimité a la forme d'une cloche ayant sa base près de la grille et son sommet vers la plaque (le filament est à quelques millimètres de la grille).

Cette première apparition de lumière peut être comparée à celle que Richardson et Tanaka ont appelé « premier type de décharge ». Sa couleur bleuâtre vire au rose avec l'augmentation du courant de chauffage. Si on augmente le potentiel accélérateur, la courbe courant-potentiel montre, entre 28 et 30 volts, une autre forte ionisation.

La lueur change d'aspect; elle remplit l'espace grille-plaque et à un moment donné se partage en deux parties, dont la plus grande reste attachée à la plaque. C'est la décharge du deuxième type de Richardson.

Quand le potentiel accélérateur est assez grand et la pression assez faible (0 mm. 01), la lueur remplit tout l'espace filament-plaque et déborde largement tout autour; elle est assez homogène. Si on fait alors croître l'intensité du courant thermionique (en faisant varier la température du fila-

ment) le phénomène des oscillations apparaît. Cette dernière forme de l'arc, décharge du troisième type, ne semble avoir aucune relation avec la distribution du champ électrique.

L'évolution de la décharge peut être suivie à l'œil, mais la détermination exacte du moment de production ou de la disparition de l'arc est gênée par la lumière du filament ; il est nécessaire alors de suivre les variations du courant électronique aux appareils de mesure (milli- ou micro-ampèremètre).

Conclusions. — La méthode expérimentale que j'ai employée ici (une grille entre le filament et la plaque et au même potentiel que celle-ci) est recommandable pour éviter une forte charge spatiale positive et une distribution compliquée du champ électrique. Avec la grille, j'ai la possibilité d'observer, dans un champ presque nul, l'évolution de la décharge lumineuse avec l'augmentation progressive du potentiel accélérateur. Les phénomènes obtenus ainsi sont plus nets et on évite le jeu des striations remarqué pour le cas de deux électrodes, dans la décharge de deuxième type.

CHAPITRE VI

Valeurs des potentiels critiques de l'hydrogène.

1. — Les potentiels critiques obtenus sont la moyenne d'un grand nombre de courbes expérimentales. Leurs valeurs étaient déterminées de la façon suivante :

Pour le potentiel de 11 volts. — J'observais que la courbe d'ionisation courant-potentiel, presque horizontale jusqu'à cette valeur, commençait à monter lentement. Bien que les mesures du courant électronique soient faites pour des valeurs de dixième en dixième de volt du potentiel accélérateur, les courbes ne présentaient pas un point net d'inflexion. En prenant alors la moyenne des valeurs pour lesquelles cette faible inflexion apparaît, j'ai trouvé une valeur très rapprochée de 11,5 volts.

La première colonne du tableau I montre une série de valeurs déterminées par expérience ; les faibles valeurs, comme 11,1 et 11,2, ont été trouvées pour des conditions expérimentales, qui demandaient la correction maxima de l'ordre de 0,6 volt ; pour les autres valeurs cette correction était plus petite que 0,4 volt.

11,5 volts n'est pas un potentiel d'ionisation, puisque les résultats des mesures faites avec la deuxième méthode, fournissent des courbes semblables à celles de la figure 6. Les courbes de la catégorie B et C (pressions 0 mm. 05 et 0 mm. 1 respectivement) montrent un courant négatif faible aux environs de 11,5 volts ; la courbe descend au-dessous de l'axe zéro des courants positifs au galvanomètre. Le fait prouve que des électrons photoélectriques ont pris naissance,

certainement à cause d'une radiation émise par la molécule d'hydrogène excitée.

Les courbes à de très faibles pressions, comme celles de la catégorie A (0 mm. 015 pression), montrent pour 11,5 volts un commencement d'une très faible ionisation et la présence d'un courant positif au galvanomètre. Il est possible, pour ce cas, que les électrons photoélectriques accélérés par le champ électrique qui se trouve entre les deux grilles, peuvent ioniser les molécules d'hydrogène (bien entendu un très petit nombre), phénomène qui n'est pas possible dans le cas des pressions plus élevées.

Ce potentiel reste donc comme un potentiel de radiation de la molécule.

TABEAU I

I	II	III	IV
11,2	13,4	16,0	29,1
11,4	13,2	16,1	29,0
11,3	13,7	15,9	29,5
11,7	13,4	16,3	29,6
11,1	13,8	16,3	29,2
11,5	13,3	16,5	29,9
11,2	13,9	16,8	29,0
11,4	13,9	16,9	29,9

2. — Le point critique suivant apparaît entre 13,6 et 14 volts environ. Les mêmes courbes B et C montrent aussi une plus forte émission d'électrons photoélectriques pour des pressions plus élevées.

Très probablement les atomes d'hydrogène formés par la dissociation thermique dans la masse du gaz, sont excités par les électrons du filament accélérés et émettent une

radiation ultra-violette qui est la cause d'une puissante émission d'électrons photoélectriques.

Au delà de 13,9 volts les courbes courant-potential tombent assez vite vers les valeurs négatives du courant du galvanomètre.

La valeur moyenne des déterminations pour ce potentiel se trouve très près de 13,7 volts.

3. — Le potentiel d'ionisation qui se trouve vers 16-17 volts, est toujours bien mis en évidence. Pour toutes les courbes obtenues jusqu'à la pression de 0 mm. 1 un fort courant positif est enregistré par le galvanomètre. On observe bien sur les courbes de la figure 5 comme les courbes courant-potential montent plus ou moins nettement autour de cette valeur du potentiel accélérateur.

La moyenne des mesures donne un point qui se trouve vers 16,5 volts, avec une correction de 0,6 volt.

Il est certain que c'est un potentiel d'ionisation car, quelles que soient les conditions des expériences, il montre la formation d'un puissant courant positif.

Il est intéressant de remarquer que ce potentiel, bien qu'il soit mis plus facilement en évidence que les deux autres plus faibles, précédemment décrits : 11 et 13 volts, ne peut être déterminé avec la précision voulue.

Les oscillations de 0,5 à 1 volt autour de la valeur moyenne 16 volts peuvent s'expliquer par le fait que les électrons émis par le filament n'ont pas la même vitesse. De sorte que pour un champ accélérateur plus faible les uns peuvent avoir déjà la vitesse nécessaire à la production d'ionisation, tandis que les autres ont une vitesse moins grande.

D'autre part, la présence des atomes d'hydrogène influence aussi. Par exemple : si pour m molécules d'hydrogène nous avons la formation d'un atome, l'effet dû aux molécules sera m fois plus grand que celui des atomes. Si le nombre

d'atomes augmente jusqu'à a , pour le nombre de molécules $m - a$, l'effet dû aux molécules sera réduit dans le rapport $\frac{m - a}{a}$, tandis que celui des atomes devient a fois plus grand que pour le cas précédent.

En d'autres termes, la probabilité de choc entre un atome et un électron (P_a) est proportionnelle à celle d'une molécule avec l'électron (P_m), de façon que :

$$P_a = k \cdot P_m,$$

k étant une constante qui dépend de la relation linéaire entre les nombres d'atomes et de molécules.

Comme Olmstead a observé (84) la correction à faire autour de ce potentiel de 16 volts est toujours assez grande, car la courbe courant-potentiel ne présente pas, à ce point, un angle net.

En divisant la différence entre l'intensité du courant électronique mesurée et celle extrapolée (sur les deux tangentes à la courbe d'ionisation) pour chaque valeur du potentiel accélérateur, par le pourcentage des électrons dont l'énergie est suffisante pour produire l'ionisation, on obtient une quantité constante.

Dans le tableau suivant on considère que pour le potentiel accélérateur de 16,75 volts les électrons ont largement l'énergie suffisante pour l'ionisation (colonne 4). Les différences entre les intensités mesurées (colonne 5) et extrapolées (colonne 6) se trouvent dans la colonne 7.

I.	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Potentiels accélérateurs	Corrections		Pourcentage des électrons qui ont l'énergie suffis. pour prod. ionis.	Intensité du courant électronique en unités arbitraires		Différence V-VI	Différence o/o
	Différence en volts jusqu'à 16,75 v.	Nombre de fois l'énergie moyen. de tous les électrons		Valeurs obtenues	Valeurs extrapolées		
15,00	1,75	2,92	2,8	2,8	2,8	0,0	0,00
15,25	1,50	2,50	4,5	3,3	3,2	0,1	0,02
15,50	1,25	2,09	7,5	4,2	3,6	0,6	0,08
15,75	1,00	1,67	12,7	5,8	4,0	1,8	0,14
16,00	0,75	1,25	21,5	7,4	4,4	3,0	0,14
16,25	0,50	0,84	37	9,2	4,8	4,4	0,12
16,50	0,25	0,42	62	12,9	5,2	7,7	0,12
16,75	0,00	0,00	100	16,1	5,6	10,5	0,11

On voit donc (dans la dernière colonne du tableau) que sur un intervalle assez grand de l'échelle des potentiels accélérateurs la courbe garde une valeur presque invariable, à cause de la distribution des vitesses des électrons.

Le coude de la courbe apparaîtra toujours étalé, sans angle net. On trouvera la courbe de plus en plus déformée vers les grandes pressions du gaz, ce qui peut s'observer d'ailleurs sur mes courbes de la figure 5.

Si par un moyen quelconque on pouvait corriger les points expérimentaux, dont on retrancherait les quantités dues à la distribution des vitesses électroniques, on trouverait certainement presque les deux lignes droites qui doivent se rencontrer tout près du point critique réel. Ce qui fait qu'en pratique on prend, souvent avec trop de facilité, comme

point critique la valeur du potentiel qui correspond à l'intersection des tangentes à la courbe courant-potentiel obtenue.

Dans les analyses par les rayons positifs, il a été aussi retrouvé un potentiel d'ionisation de la molécule vers 16,5 volts (95).

La présence de ce potentiel concorde aussi avec celui trouvé dans les mesures de la chute anodique normale (16 à 17,3 volts), et avec celui trouvé dans les mesures de la différence de potentiel entre les striations lumineuses dans une décharge à haute fréquence, trouvé entre 15,6 et 18,4 volts (53).

4. — Le dernier point critique que j'ai trouvé avec ces méthodes, monte aux environs de 29-30 volts (fig. 4).

Pour ce point, le courant positif du galvanomètre est très fort. Les conditions de pression du gaz et de température du filament jouent un rôle secondaire pour la détermination de ce potentiel critique.

Sa valeur moyenne se trouve vers 29,7 volts avec une correction faite de 0,6 volt, étant donné la présence dans la masse du gaz d'un grand nombre d'ions positifs.

CHAPITRE VII

Observations spectroscopiques de la décharge électronique dans l'hydrogène.

La décharge électronique dans l'hydrogène provoque l'apparition des trois sortes de spectres de l'hydrogène : spectre de lignes (atomique), spectre de bandes (moléculaire) et spectre continu. J'ai suivi les variations de leurs intensités relatives et de la distribution de ces intensités dans la région 5000-2500 Å avec l'augmentation progressive du potentiel accélérateur, de l'intensité du courant électronique et de la pression du gaz.

Spectre de lignes (atomique). — On sait depuis longtemps qu'aux pressions élevées et pour de faibles énergies d'excitation, on obtient seulement les trois ou quatre premières raies de la série de Balmer. Quand on augmente le potentiel d'excitation, on peut obtenir au contraire un grand nombre de raies atomiques même à des pressions élevées. C'est ainsi que dans la décharge sans électrodes on a facilement 15-16 raies à des pressions de 2 mm.

Dans mes expériences la proportion d'hydrogène atomique au-dessous du point d'ionisation de la molécule est si faible que les deux raies H_α et H_β n'apparaissent que très affaiblies au-dessous de 18 volts. Les enregistrements microphotométriques montrent que pour des pressions inférieures à 0 mm. 1 et avec une intensité du courant électronique de quelques milliampères leurs intensités augmentent progressivement quand le potentiel passe de 19 à 35 volts; elles

gardent ensuite une valeur sensiblement constante jusqu'à 200 volts. Avant 30 volts, apparaissent aussi les deux autres raies suivantes H_γ et H_δ ; leur observation est rendue difficile par le fond continu assez intense pour ces valeurs du potentiel.

Quand on oriente la fente du spectrographe parallèlement à la direction du champ électrique, on voit que ces raies très intenses près du filament, vont en s'affaiblissant vers les régions voisines de la plaque, ce qui indique que le filament joue un rôle important dans la production de l'hydrogène atomique.

Ces faits sont en accord avec les observations de Richardson sur les différents types de décharge. Dans le premier type (potentiel accélérateur allant de 16 à 22 volts), les raies de Balmer sont faibles et un temps de pose très long (jusqu'à 6 heures) est nécessaire pour les avoir avec une intensité suffisante sur les plaques photographiques. Ce n'est que lorsque le potentiel accélérateur est devenu assez grand (30 volts environ) pour provoquer l'apparition du second type de décharge, que ces raies deviennent intenses et que leurs intensités évoluent comme il vient d'être indiqué.

Spectre de bandes (moléculaire). — Avec le spectre de bandes moléculaires, on doit s'attendre à plus de complexité dans l'évolution de son intensité. Ce spectre en effet a une structure beaucoup plus compliquée que celle du spectre atomique; si compliquée que pendant longtemps on a hésité à l'attribuer à l'hydrogène.

C'est à Dufour (31) qu'on doit d'avoir trouvé que ce spectre est dû à l'hydrogène moléculaire, et d'avoir fourni les premières données sur sa structure. Il montra d'une part que parmi ces raies, il en est qui donnent des effets Zeeman du type ordinaire et d'autres qui sont insensibles à l'action du champ magnétique. Parmi ces dernières, il en signala quelques-unes qui sont séparées par des intervalles égaux de

l'échelle de fréquences, ce qui indique qu'elles doivent faire partie d'un spectre de bandes.

En 1912, Fulcher (44) remarqua que certaines des raies que Dufour avait trouvées sensibles à l'action du champ magnétique, faisaient partie de *groupes* de raies qui sont particulièrement intenses quand le spectre est excité par des rayons cathodiques de faible vitesse. Il réussit à ordonner un certain nombre de ces groupes en deux séries de triplets à composantes séparées par des intervalles égaux de l'échelle des longueurs d'onde et séparés les uns des autres par des intervalles régulièrement croissants. L'une de ces séries se trouve dans le rouge et comprend cinq triplets, l'autre se trouve dans le vert et comprend quatre triplets.

En 1913, Croze (24), qui avait repris l'étude de l'effet Zeeman du spectre secondaire de l'hydrogène, retrouva indépendamment la série des triplets rouges de Fulcher, et la prolongea vers l'extrême rouge. Entre ces triplets il remarqua l'existence d'autres triplets dont les composantes principales étaient accompagnées de raies plus faibles, et dont les intervalles paraissaient suivre les mêmes lois.

Il rangea les composantes principales de ces triplets en trois séries et les composantes plus faibles en trois autres séries.

En 1922-1923, Gehrcke et Lau (48) retrouvèrent ces résultats ; à la série des triplets verts de Fulcher, ils associèrent de même une série de triplets intermédiaires et trouvèrent dans le bleu un système nouveau de deux séries parallèles formées par des triplets analogues-aux précédents.

Dans l'intervalle Glitscher (1916) (46), compare la distribution de l'intensité dans le spectre secondaire avec les positions qu'occupent dans l'échelle des fréquences les raies du spectre atomique. Il trouva que la courbe qui représente cette distribution d'intensité présente des maxima α , β , γ , δ , ..., dont les fréquences sont respectivement un peu plus grandes que les fréquences des raies atomiques H_α , H_β , H_γ , ..., et

dont les intervalles sont à peu près les mêmes que les intervalles de ces raies. Dans le tableau suivant je donne les dernières valeurs qui me semblent les plus exactes :

	α	β	γ	δ
H	6563	4861	4340	4102
H ₂	6018 (16611)	4490 (22263)	4 25 (24839)	3812 (26220)

La figure 13 représente l'enregistrement graphique de la distribution de l'intensité dans le spectre secondaire, avec les maxima α , β , ...

Il y avait lieu de penser dès lors que les principales bandes du spectre secondaire de l'hydrogène sont liées à des passages électroniques de même type que les raies de la série de Balmer du spectre atomique de l'hydrogène.

C'est en effet ce que les recherches récentes ont montré et c'est pourquoi on appelle ces bandes principales, les bandes de Balmer α , β , γ , ... suivant la raie de la série de Balmer à laquelle elles correspondent. Les bandes trouvées par Foulcher et par Croze font partie des bandes α , celles qui ont été trouvées dans le bleu par Gehrcke et Lau (58) font partie des bandes β .

Mais le spectre moléculaire de l'hydrogène comprend bien d'autres bandes que celles-là.

Dès 1911, Lyman (71) avait trouvé que le rayonnement de l'hydrogène excité dans une atmosphère d'argon comprend plusieurs bandes entre 1 063 et 1 670 Å.

En 1926, Witmer (103) montra que ces bandes, dont l'émission est provoquée par des chocs de seconde espèce, forment

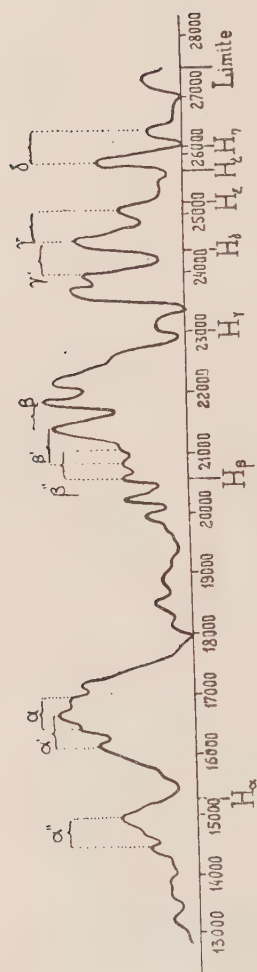


Fig. 13.

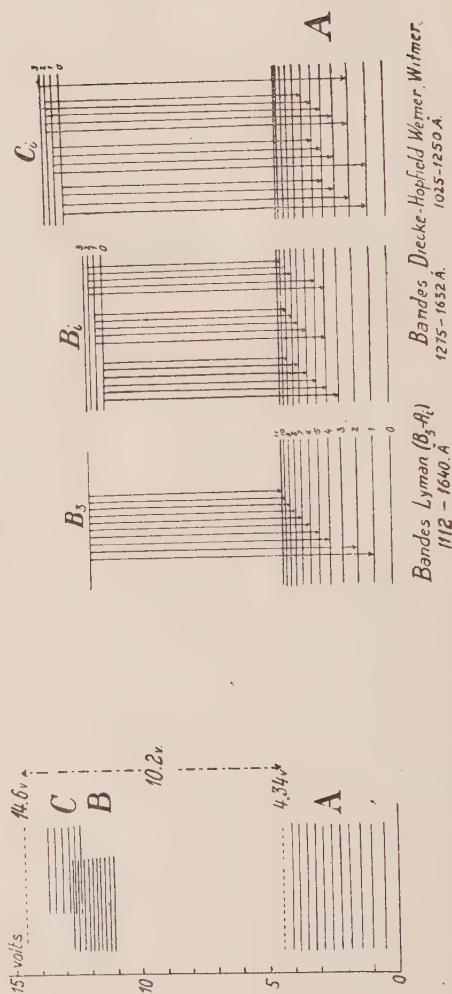


Fig. 14.

un groupe correspondant au retour de l'un des électrons de la molécule d'hydrogène à un même état initial.

Mais c'est à Diecke et Hopfield (28) qu'on doit d'avoir rattaché ces groupes de bandes à des états définis de la molécule. Ces physiciens retrouvèrent dans le spectre d'absorption de l'hydrogène, les bandes de Lyman et de Werner ; ils montrèrent que les premières correspondent à des passages de la molécule d'une série d'états vibrationnels B à une série de niveaux A dont le plus bas A_0 , représente l'état normal de la molécule d'hydrogène.

Ils montrèrent de même que les bandes de Werner correspondent aux retours de la molécule aux mêmes niveaux A à partir d'une série d'états C, un peu plus élevés. Les diagrammes (fig. 15) montrent les divers passages de la molécule, pour émettre ces diverses bandes.

De l'analyse de ces bandes on trouva ensuite que les niveaux A, B et C correspondent respectivement à des états électroniques $(1s)(1s)S.^1\Sigma$, $(1s)(2p)P.^1\Sigma$ et $(1s)(2p)P.^4\Pi_{a,b}$ (les indices a et b correspondant aux deux sens opposés de la projection sur l'axe nucléaire du moment angulaire résultant des deux électrons de la molécule). Comme les quantiques l et λ d'un électron $1s$ sont nuls, on désigne souvent ces états par la notation abrégée $1s.^1\Sigma$, $2p.^1\Sigma$ et $2p.^4\Pi_{a,b}$.

C'est en partant de là qu'on est arrivé à établir les traits essentiels de la structure du spectre moléculaire de l'hydrogène, et à les rattacher à un ensemble de configurations électroniques analogues à celle de l'hélium (dans lesquelles un des électrons reste en permanence dans l'état $1s$, tandis que l'autre se trouve dans des états quantiques différents.

À la vérité l'accord n'existe pas encore sur tous les points.

C'est ainsi que pour Weizel (105) les bandes de Balmer correspondent à des transitions électroniques entre des niveaux $np.^4\Pi_{a,b}$ ($n = 3, 4, 5, \dots$) et un niveau $2s.^1\Sigma$, alors que d'après Richardson, elles correspondent à des transitions électroniques entre des niveaux triples : $np.^3\Pi_{a,b} \rightarrow 2s.^3\Sigma$.

C'est ainsi, de même, que d'autres bandes trouvées par Richardson et considérées par lui comme correspondant à des transitions électroniques $np^3\Sigma \rightarrow 2s.{}^3\Sigma$, sont considérées par Weizel comme correspondant à des passages $np^4\Sigma \rightarrow 2s^4\Sigma$.

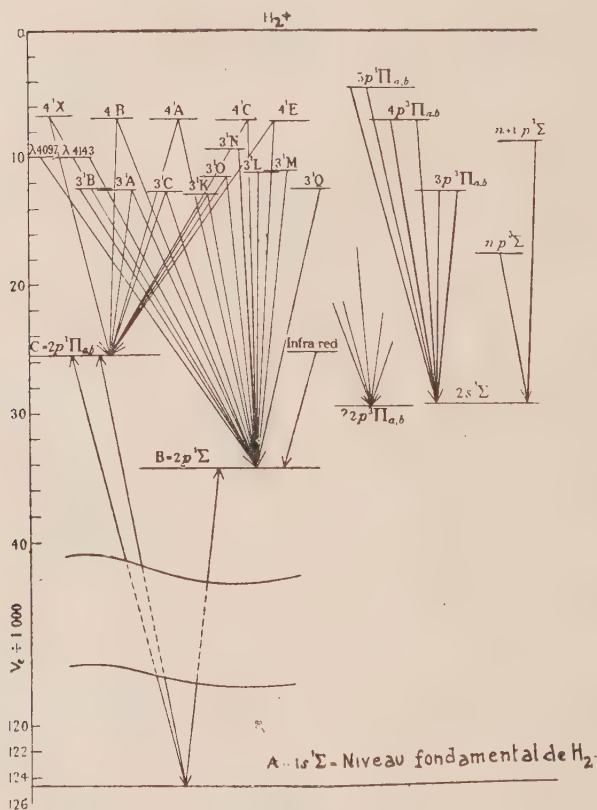


Fig. 15.

Il semble cependant que la classification de Richardson, qui correspond à l'ensemble des niveaux électroniques donnés dans le tableau suivant, est la plus satisfaisante (fig. 15).

En dehors des bandes de Balmer et des bandes $np^3\Sigma \rightarrow 2s^3\Sigma$, qui correspondent aux systèmes de triplets de parhélium, on a un autre système de bandes qui correspondent aux singulets de l'orthohélium.

En outre des bandes infra-rouges qui correspondent aux passages $2s^1\Sigma \rightarrow 2p^1\Sigma$, on a encore deux systèmes de bandes correspondant respectivement à des retours de l'un des électrons de la molécule de niveaux de quantiques principaux : $n = 3$ et $n = 4$, aux deux niveaux connus $B(2p^1\Sigma)$ et $C(2p^1\Pi_{a,b})$.

Sur les spectrogrammes que j'ai pris avec les spectrographes à faible dispersion (employés à cause de la faible intensité de la lumière obtenue par chocs), figure seulement la partie du spectre secondaire qui peut être photographiée au moyen des plaques photographiques ordinaires.

Etant donnée la faible intensité des spectres produits, on n'y distingue d'ailleurs que les raies les plus intenses.

Voici celles que j'ai obtenues quand l'arc lumineux s'allume au-delà de 16 volts. Pour cette faible excitation (courant électronique 1 milliampère, pression du gaz inférieure à 0 mm. 1), ce sont les plus intenses des groupes : $3^1A \rightarrow 2^1S$, $3^1B \rightarrow 2^1S$, $3^1C \rightarrow 2^1S$ de Richardson (Tableau A).

TABLEAU A

λ	I_1	I_2	a	b	c	Classification
4934,29	2	4	. . .	. . .	—	$3^1C \rightarrow 2^1S$, $o \rightarrow 1$, R (3)
4928,62	2	10	. . .	. . .	—	» , » , R (5)
4634,03	2	5	. . .	x	x	$3^1C \rightarrow 2^1S$, $o \rightarrow o$, R (3)
4627,98	1	4	. . .	—	x	» , » , R (1)
4579,99	1	4	xx	x	x	$3^1B \rightarrow 2^1S$, $o \rightarrow o$, Q (3)
4568,13	1	4	xx	x	x	$3^1A \rightarrow 2^1S$, $o \rightarrow o$, P (5)

TABLEAU B

λ en Å	I_1	I_2	ν (vide)	I	
4934,29	5	4	20260,90	.	.
4928,62	5	10	20283,93	.	.
4856,54 *	0	6	20585,02	x	.
4849,29 *	1	4	20615,80	x	.
4838,26 *	0	8	20662,91	.	.
4723,04 *	5	10	21166,91	.	.
4719,03 *	0	7	21184,84	x	.
4682,34 *	0	5	21350,88	x	.
4665,59 *	0	3	21427,54	x	.
4662,81 *	0	8	21440,30	.	.
4661,39 *	0	5	21446,82	x	.
4652,99 *	0	6	21485,52	.	.
4634,03	5	10	21573,46	.	.
4631,84 *	3	10	21583,63	.	.
4627,98 *	4	8	21601,50	x	.
4582,59 *	0	8	21815,61	x	.
4579,99 *	4	10	21827,99	x	.
4572,72 *	2	10	21862,74	.	.
4568,13 *	4	10	21884,68	.	.
4498,10 *	1	5	22225,36	x	.
4490,45 *	0	5	22263,24	x	.
4460,97 *	1	8	22410,39	x	.
4420,30	1	3	22616,54	x	.
4340,46	H γ	—	23032,55	.	.
4303,43	0	3	23230,77	x	.
4223,94	1	4	23667,95	x	.
4206,09	2	2	23768,39	.	.
4177,11	2	8	23933,22	x	.
4165,18	1	4	24001,76	.	.
4156,63	1	4	24051,21	x	.
4101,72	H δ	—	24373,11	.	.
4069,63	2	8	24565,34	x	.
4066,86	2	9	24581,06	.	.
4048,44	1	5	24693,86	.	.
3990,03	0	7	25055,38	.	.
3889,29	2	6	25704,34	.	.
3860,69	2	4	25894,70	x	.
3851,26	0	3	25958,14	.	.
3791,39	2	7	26368,02	.	.
3702,11	1	4	26903,97	.	.
3684,30	2	6	27134,43	x	.
3674,37	1	5	27207,70	x	.
3663,04	2	5	27291,87	.	.

(*) Raies mesurées par Duffieux (34) et appartenant à la molécule H

TABLEAU B

4	5	Classification
x	.	$3^1C-2^1S, 0-1, R (3)$
x	.	$3^1C-2^1S, 0-1, R (5)$
.	.	$3^1A-2^1S, 0-1, P (5)$
.	.	$3^1B-2^1S, 0-1, Q (6)$
.	.	$3^3\Sigma-2^3\Sigma, 0-0, R (3)$
x	.	$3^1C-2^1S, 1-2, R (4)$
x	.	$3^1C-2S^1, 1-2, R (3)$
.	.	$3^1A-2^1S, 1-2, P (5)$
—	.	$3^1B-2^1S, 3-5, Q (3)$
—	.	$^1K-2^1S, 0-0, R (3)$
—	.	$^1K-2^1S, 0-0, R (1)$
x	.	$3^1C-2^1S, 0-0, P (3)$
x	.	$3^1C-2^1S, 0-0, R (3)$
x	.	$3^1C-2^1S, 0-0, R (4)$
x	.	$3^1C-2^1S, 0-0, R (1)$
—	.	$3^1A-2^1S, 0-0, P (3)$
—	.	$3^1B-2^1S, 0-0, Q (3)$
.	.	$3^1B-2^1S, 0-0, Q (5)$
—	.	$3^1A-2^1S, 0-0, P (5)$
x	.	
x	s	$4^3\Pi-2^3\Sigma, 0\beta 0, Q (1)$
x	s	
.	.	$3^1A-2^1S, 1-1, P (5)$
.	s	
.	.	$^1M-2^1S, 0-0, R (3)$
.	.	$^1K-2^1S, 1-0, R (3)$
x	.	
x	.	$3^1B-2^1S, 1-0, Q (3)$
.	.	$3^1B-2^1S, 1-0, Q (6)$
.	.	$3^1B-2^1S, 1-0, Q (7)$
.	.	
.	.	$3^1B-2^1S, 2-1, Q (3)$
.	.	$^1K-2^1S, 2-1, R (1)$
.	.	$3^1B-2^1S, 2-1, Q (7)$
.	.	$3^1B-2^1S, 3-2, Q (3)$
.	s	$^1O-2^1S, 2-1, P (5)$
.	.	$^1K-2^1S, 2-0, R (3)$
.	s	
.	.	$3^1B-2^1S, 3-1, Q (5)$
.	.	$6^3\Pi-2^3\Sigma, 0\epsilon 0, Q (3)$
.	.	
.	.	
.	.	

La colonne 2 donne les intensités dans les chocs ; la colonne 3 celles d'après Merton et Barratt (76), les colonnes a , b , c , sont respectivement leurs sensibilités à la pression, à la présence d'hélium et au phénomène de Zeeman.

Quand on augmente le potentiel accélérateur entre 20 et 35 volts, le nombre des lignes augmente de plus en plus. On peut poursuivre leur évolution, mais avec quelque difficulté à cause du fond continu qui apparaît de plus en plus intense.

Le tableau B montre les raies que j'ai obtenues avec un long temps de pose, pour un potentiel accélérateur d'environ 30 volts.

Leurs longueurs d'onde et leurs fréquences sont corrigées d'après les mesures de Finkelburg (41). Leurs intensités sur mes clichés sont indiquées dans la colonne I_1 , les intensités données par Finkelburg sont dans la colonne I_2 . Dans la colonne 1, j'ai marqué du signe x celles qui sont intenses pour les faibles pressions, une faible intensité du courant électronique et les basses températures. Dans la colonne 2 celles qui sont intenses pour fortes densités de courant électrique, de grandes pressions du gaz de hautes températures. Dans la colonne 3 celles qui sont renforcées par la présence de l'hélium, dans la colonne 4 celles qui montrent l'effet Zeemann et dans la colonne 5, l'effet Starck.

Dans la dernière colonne j'ai indiqué les séries de Richardson auxquelles appartiennent celles de ces raies qui ont été classées.

Je n'indique pas dans ce mémoire des observations sur les groupes de Fulcher ; cette partie se trouve assez développée et étudiée dans les travaux de Curtis (25), Bury (14), Hori (51) et surtout dans les premiers mémoires de Richardson et ses collaborateurs (88).

Les quelques lignes classées dont j'ai pu suivre, sur mes clichés, la variation de l'intensité en fonction de l'accroissement du potentiel accélérateur, m'ont donné les résultats suivants :

Les raies qui appartiennent aux systèmes de singulets :

4 934,29	3^1C-2^1S ,	0-1,	R(3)
4 928,62	3^1C-2^1S ,	0-1,	R(5)
4 634,03	3^1C-2^1S ,	0-0,	R(3)
4 627,98	3^1C-2^1S ,	0-0,	R(1)
4 579,99	3^1B-2^1S ,	0-0,	Q(3)
4 568,13	3^1A-2^1S ,	0-0,	P(5)

apparaissent peu intenses avant 20 volts ; leurs intensités augmentent vers 29-32 volts pour diminuer après lentement vers une valeur constante.

Les quelques lignes qui appartiennent aux systèmes des triplets de Richardson, comme :

4 490,55	$4^3\Pi-2^3\Sigma$,	0 β 0,	Q(1)
4 554,20	$4^3\Pi-2^3\Sigma$,	1 β 1,	Q(1)

ne montrent pas ce maximum d'intensité ; avec l'augmentation du potentiel accélérateur leur intensité décroît toujours et tend vers une valeur constante.

J'indique le fait que l'apparition et l'étude de l'évolution de l'intensité de ces raies du spectre secondaire a été faite toujours dans l'espace compris entre les deux grilles, ou entre la grille et la plaque (quand la deuxième grille était absente).

Quand la fente du spectrographe n'était pas parallèle à la direction du champ électrique, tout en gardant pour une même série de clichés la même distance entre les électrodes je photographiais toujours la même région entre les grilles.

Spectre continu atomique (fin de série). — En dehors de ces spectres de ligne et de bandes, l'hydrogène a aussi des spectres d'émission et d'absorption continues.

L'un de ces spectres a été observé d'abord dans le rayon-

nement des nébuleuses planétaires et des protubérances solaires (36), (104).

Il a été retrouvé, comme spectre d'absorption dans les spectres des étoiles à hydrogène (52). Il a été peut-être aussi obtenu dans les laboratoires par Herzberg (58) et plus récemment par Chalonge et Ny-Tzi-Zé (18) en excitant l'hydrogène par des décharges à hauts potentiels.

Ce spectre est lié étroitement à la série de Balmer; il commence au voisinage de la limite de cette série et s'étend en s'estompant vers l'ultra-violet. Bohr a montré qu'il doit être émis quand un ion atomique H^+ capture un électron. Si en effet un électron d'une vitesse v tombe sur un orbite stationnaire dont le niveau d'énergie correspond au terme limite $\nu_l = \frac{R}{2^2}$ de la série de Balmer, il doit émettre une des radiations de l'ensemble continu représenté par la formule :

$$h\nu = h\nu_l + \frac{1}{2} mv^2,$$

savoir celle qui correspond à sa valeur v .

D'après cela il est vrai, ce spectre devrait commencer exactement à la fréquence limite de la série ν_l (ν_l correspond à $\lambda = 3645 \text{ \AA}$) qui correspond à la vitesse $v = 0$. Or on trouve qu'en effet il empiète toujours sur la fin de la série. C'est ce que montre le tableau suivant :

Chromosphère	Nébuleuse		
	N. G. C. 7 009	α Cygni (abs.)	Véga (abs.)
$\lambda \dots 3\,668$	3 650	3 710-3 660	3 800-3 710

Mais on peut expliquer le fait en faisant intervenir l'effet Stark engendré par le champ électrique des ions positifs (86).

Il résulte d'ailleurs de la théorie de Bohr qu'à chacune des séries du spectre de l'atome d'hydrogène il doit correspondre un spectre continu de même type. On doit s'attendre en par-

ticulier que si les électrons capturés tombent sur l'orbite $n = 3$, leur ensemble doit émettre un spectre continu commençant au voisinage de la limite de la série de Ritz-Paschen. Chalonge et Ny Tzi-Zé (18) pensent avoir retrouvé ce spectre.

Comme les spectres continus, fin de séries, doivent suivre de près l'évolution des spectres atomiques, nous ne pouvons pas nous attendre à les retrouver par choc électronique, dans mes expériences, étant donné la faible intensité du spectre atomique.

Spectre continu moléculaire. — En dehors de ces spectres atomiques continus, l'hydrogène émet aussi un spectre continu d'origine moléculaire, qui commence assez brusquement (sans avoir pourtant une limite bien définie) au voisinage de $5000 \text{ \AA}$. et s'étend très loin dans l'ultra-violet vers $1650 \text{ \AA}$. d'après Hopfield. Ce spectre, dont l'existence avait été signalée lors de nombreuses observations depuis le début des recherches spectroscopiques et dont l'attribution à l'hydrogène fut établie par Stark (97), a été obtenu dans des conditions d'excitation très différentes : rayons canaux, décharges de potentiels élevés, étincelle sous l'eau. Il a été aussi obtenu dans les décharges par chocs électroniques qui sont particulièrement favorables pour déterminer les conditions de sa production.

La plupart des observateurs qui ont employé cette méthode ont trouvé que son apparition était toujours accompagnée de celle du spectre secondaire. Seuls Horton et Davies, Freeman (42) et Kaplan (68) prétendent l'avoir obtenu sans raies ; ces derniers affirment même l'avoir vu apparaître pour un potentiel d'excitation notablement inférieur [12,6 volts (Horton et Davies), 11,6 volts (Kaplan)] à celui qui correspond à l'apparition du spectre secondaire.

Dans mes expériences, *je l'ai toujours vu apparaître en même temps que le spectre secondaire*, quand le potentiel

d'excitation est voisin de 18 volts, ce qui est d'accord avec les observations de Holm et Krüger (57).

Je dois dire néanmoins que dans les expériences où la fente du spectrographe était parallèle à la direction du champ électrique, le spectre continu est plus intense du côté du filament. Je trouve ce spectre continu assez intense dans les régions première grille-plaque, contrairement à ce qui arrive avec le spectre secondaire qui se trouve seulement entre les grilles.

Le spectre continu peut se retrouver même du côté du filament, surtout dans le troisième type de décharge, quand le potentiel accélérateur est assez grand. Je n'ai jamais observé dans cette région la présence du spectre secondaire. Ce fait est à rapprocher des expériences de Hiedemann (53) (54) qui produisait les spectres avec la décharge à électrodes extérieures. A la pression de 2 mm. la lueur négative émettait seulement le spectre atomique et le spectre secondaire, alors que la colonne positive émettait le spectre atomique et le spectre continu.

En faisant varier *le potentiel accélérateur*, j'ai observé que le spectre continu augmente son intensité, jusqu'à couvrir complètement le spectre secondaire. Au delà de 30 volts il est assez intense pour qu'une pose de 1 heure soit suffisante. Pour des pressions qui n'ont pas dépassé 1 mm. le spectre continu devient de plus en plus intense avec l'augmentation du courant de chauffage du filament.

Mais ces variations d'intensité sont toujours des variations d'ensemble et la distribution de l'intensité le long du spectre est analogue à celle qu'ont déterminé Chalonge et Lambrey (16) pour le spectre obtenu avec des excitations modérées, sauf une intensité plus grande dans l'ultra-violet due très probablement à la longueur du temps de pose dans mon cas. Il ne faut pas toutefois que le potentiel d'excitation soit trop grand. Dans ces conditions où la proportion de l'hydrogène atomique doit être considérable, on observe d'une part



Spectres atomique, secondaire (*m*) et continu de l'hydrogène obtenus par la décharge d'une bobine.

- a*) Décharge non condensée ;
b) » faiblement condensée ;
c) » très condensée.

que la limite la moins réfrangible du spectre continu se rapproche de la limite de la série de Balmer. C'est ce que montrent la planche I que j'ai obtenue par des décharges de grand potentiel et condensées et le microphotogramme 16 correspondant. On observe, d'autre part, des modifications importantes dans la distribution de la courbe d'intensité. Ces

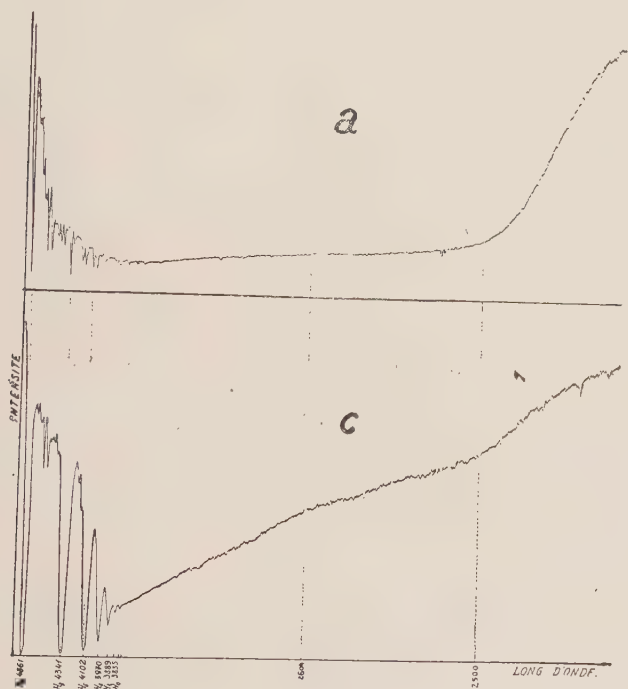


Fig. 16.

faits se rattachent sans doute à ceux qui ont été observés par Chalonge et Ny Tzi-Zé (18) (19). Avec des décharges fortement condensées ils ont obtenu des spectres continus qu'ils ont cru devoir rattacher aux séries de Balmer et de Ritz-Paschen. Avec des décharges non condensées, mais à haut potentiel, ils ont obtenu des déformations de la courbe

d'intensité affectant différemment les diverses parties du spectre. Aux mêmes causes doivent se rattacher sans doute le minimum que présente la courbe d'intensité du spectre obtenu dans les rayons canaux et dans la décharge sans électrodes.

J'ai suivi aussi l'évolution de l'intensité du spectre continu *avec la pression*. On trouve alors que, très faible pour les pressions très basses (au-dessous de 0 mm. 001), l'intensité augmente avec la pression et passe par un maximum, pour les conditions d'excitation que j'ai employées pour une pression comprise entre 0 mm. 8 et 1 mm. Pour des pressions plus grandes, la décharge devient moins lumineuse, l'efficacité des chocs étant diminuée. Dans le domaine des pressions que j'ai pu employer, j'ai toujours trouvé que la courbe d'intensité subit seulement des variations d'ensemble, les enregistrements microphotométriques donnant toujours des courbes parallèles pour les diverses pressions employées. Mais avec des pressions plus fortes, qui nécessitent des excitations plus élevées, il pourrait très bien se faire qu'il en soit autrement. C'est ce qu'ont trouvé Bay et Steiner (2); d'après eux le rapport de l'intensité lumineuse entre 1900 et 3600 Å. et entre 3660 et 6440 Å. augmente avec la pression. Mais comme l'ont expliqué Chalonge et Ny Tzi-Zé (19), cela peut tenir à ce que la portion visible du spectre contient aussi les raies de Balmer et les raies du spectre secondaire. Aussi bien Chalonge et Ny Tzi-Zé ont-ils observé des variations de sens exactement inverse.

Pour étudier les variations de l'intensité *avec la température*, j'ai utilisé l'appareil représenté par la figure 17 et qui permet la photographie des spectres de la décharge non condensée quand il est plongé dans l'air liquide. Une bobine Rochefort donnait un courant non redressé jusqu'à 4000 volts aux bornes de l'appareil. L'intensité du courant de la décharge a varié de 25 à 150 m. A. pour un domaine de pressions compris entre 0 mm. 1 et 3 mm. Des spectro-

grammes étaient pris avec des grilles placées entre la lentille de projection et la source, qui affaiblissaient la lumière sortant de l'appareil. Sur une même plaque photographique étaient pris des spectres dans les mêmes conditions de pression et d'intensité de courant électrique, à la température ordinaire et avec l'appareil plongé dans l'air liquide.

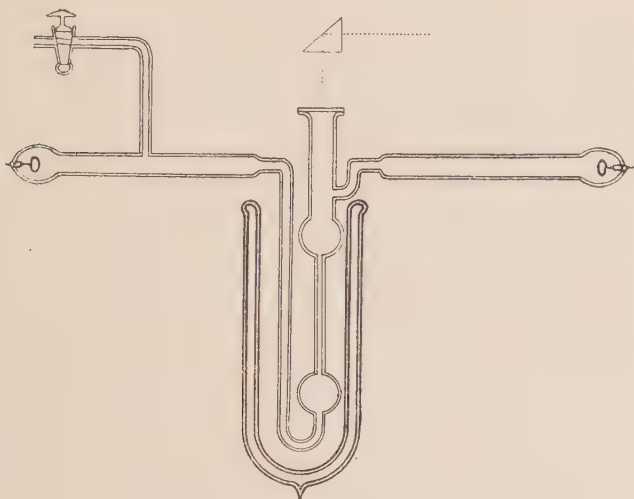


Fig. 17.

L'étude photométrique des spectres ainsi obtenus, montre une augmentation de l'intensité lumineuse du spectre continu à la température de l'air liquide. On ne peut pas conclure à une variation d'intensité différente pour les diverses parties du spectre continu.

La variation est plus grande pour le spectre continu que pour le spectre secondaire.

D'après les enregistrements que j'ai obtenus, contrairement aux affirmations de Takahashy et Hukumoto (99), on ne peut dire qu'il y a une variation appréciable d'intensité à la fin de la série Balmer.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Interprétation des potentiels critiques de l'hydrogène. Énergie de dissociation de sa molécule.

Tant que le spectre de bandes de la molécule d'hydrogène n'avait pas été analysé, on avait cherché à interpréter les potentiels critiques déterminés par la méthode des chocs électroniques, à partir de données théoriques déduites du modèle imaginé par Bohr pour figurer la molécule d'hydrogène.

Sommerfeld (98) avait déduit de là que l'énergie totale de la molécule d'hydrogène dans son état normal, devait être :

$$W = -2,20 \cdot R\hbar,$$

que par conséquent l'énergie nécessaire pour la dissocier en ramenant ses deux atomes à l'état normal d'énergie $W_a = -R\hbar$ devait être :

$$D = (2,20 - 2)R\hbar = 0,20 \cdot R\hbar.$$

Cette énergie correspondait à un potentiel de :

$$0,20 \times 13,54 = 2,7 \text{ volts.}$$

Partant de là, il avait montré que la dissociation accompagnée de l'ionisation de l'un des atomes séparés, suivant le schéma :



devait correspondre à un potentiel de :

$$13,54 + 2,7 = 16,24 \text{ volts,}$$

13,54 volts étant le potentiel d'ionisation de l'atome ; la dissociation accompagnée de l'ionisation des deux atomes, suivant le schéma :



devait correspondre à un potentiel critique de :

$$2 \times 13,54 + 2,7 = 29,8 \text{ volts.}$$

Ces nombres correspondaient de très près aux potentiels critiques 16,4 et 29,7 volts, trouvés par Krüger. On aurait donc pu considérer l'interprétation de Sommerfeld comme tout à fait satisfaisante, si l'énergie de dissociation 2,7 volts n'avait pas été nettement inférieure à celle qui résultait des mesures thermochimiques, et si, d'autre part, les expériences de de Smyth n'avaient pas montré que l'ionisation observée pour 16,4 volts correspond à la formation de l'ion H_2^+ .

Les interprétations basées sur les théories que Pauli (85) et Niessen (81) donnèrent de l'ion H_2^+ ne furent pas plus heureuses.

Il résultait de ces théories que dans son état de moindre énergie l'électron de cet ion devait avoir pour énergie : $W = -0,5175.Rh$ et que le niveau d'énergie électronique de la molécule d'hydrogène à l'état normal devait être $W = -1,75.Rh$. D'après cela le potentiel d'ionisation de l'ion H_2^+ devait être 7 volts et celui de la molécule d'hydrogène devait atteindre 23,7 volts. On considéra quelque temps que le potentiel de 22,8 volts, trouvé un peu plus tard par Horton et Davies (62), correspondait justement à ce potentiel d'ionisation et répondait à la transformation :



Les expériences de Smyth (95) montrèrent que ce n'était pas à ce potentiel-là qu'une telle ionisation se produisait.

La situation est bien meilleure maintenant que l'analyse du spectre de bandes de l'hydrogène a permis de déterminer

	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
B ₀	1108 90083			1275 78320	1333 74854	1394 71621
B ₁	1092 91396				1310 76174	
B ₂	1077 92672				1289 77457	1345 74219
B ₃	1063 93319 (94041)	1112 89782 (89882)	1162 85856 (86954)		1268 78707 (78799)	1323 75467 (75556)
B ₄	1049 95128					
C ₀	1008 99039	1052 94887 (94927)	1097 90986 (91010)	1144 87272 (87314)	1191 83809 (83842)	
C ₁	985	1027 97204 (97243)		1114 89578 (89624)	1159 86114 (86157)	1204 82877 (82914)
C ₂			1046 95438 (95491)	1088 91748 (91796)	1131 88286 (88321)	1174 85049 (85082)
C ₃			1024 (97492)		1105 90328 (90377)	
C ₄						(8903)
C ₅						

Les nombres entre parenthèses sont les fréquences

A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀	A ₁₁
1455 38608	1516 65838		1636 61013		
1427 9930	1486 67150	1545 64618	1602 62319	1655 60310	
		1515 65893	1569 63607	1621 61591	
1378 2460 2544)	1432 69685 (69757)	1486 67141 (67216)	1539 64848 (64922)	1589 62836 (62894)	1633 61108 (61159)
1355 3661			1511 66063		
217 0040 069)					
187 081 115)	1228 81304 (81339)				
	1200 83210 (83242)	1237 80679 (80703)			
			1245 80175 (80192)		

les valeurs des niveaux d'énergie de la molécule. La conséquence immédiate est la possibilité de prévoir quels doivent être ses potentiels de résonance et d'ionisation et les valeurs de l'énergie de dissociation qui correspondent à différents états.

1. — Pour ce qui concerne le *potentiel de résonance de la molécule*, sa valeur résulte directement des différences entre les termes dont les raies du spectre ultra-violet sont des combinaisons.

Ces différences qui se déduisent immédiatement des fréquences des raies mesurées, sont données dans le tableau ci-contre (pages 90-91).

Si on les traduit par les nombres de volts correspondants, on voit que la différence entre A_0 le plus bas des niveaux A ($1s.^1\Sigma$) et les niveaux B ($2p.^1\Sigma$) sont respectivement :

$$\begin{aligned} 11,1 & \text{ pour } B_0 - A_0, \\ 11,3 & \text{ pour } B_1 - A_0, \\ 11,4 & \text{ pour } B_2 - A_0, \\ 11,6 & \text{ pour } B_3 - A_0, \text{ etc.} \end{aligned}$$

On voit d'autre part que la différence entre C_0 le plus bas des niveaux vibrationnels $C(2p.^4\Pi_{a,b})$ et A_0 est 12,2 volts.

Il est clair d'après cela que le potentiel trouvé autour de 11,5 volts (exactement $11,5 \pm 0,6$ volts) est le *potentiel de résonance de la molécule*. Il ne saurait être confondu avec le potentiel de résonance de l'atome 10,2 volts, ni avec le potentiel d'ionisation de mercure, 10,5 volts, comme il a été fait quelquefois.

Dans mes expériences où la proportion de l'hydrogène atomique était toujours très faible, je n'ai jamais d'ailleurs trouvé ce potentiel de résonance 10,2 volts. Quant au potentiel d'ionisation du mercure, j'ai pu éviter toute confusion avec lui en prenant la précaution de débarrasser l'appareil de toute trace de vapeur de mercure.

Il y a lieu toutefois de se demander pourquoi le potentiel de résonance déterminé par la méthode des chocs électroniques, est plus grand systématiquement que celui que donnent avec précision les observations spectroscopiques. La réponse est que *ce dernier se rapporte à la différence des niveaux électroniques A_0 et B_0 sans vibrations alors que le potentiel critique déterminé par les méthodes électriques ne peut être qu'un potentiel moyen correspondant à l'excitation, plus ou moins fréquente, des différents états vibrationnels B_i compris entre l'état B_0 et C_0* . Comme deux états consécutifs de cette série B, ne diffèrent l'un de l'autre que de 0,15 volt environ, il est impossible de les distinguer les uns des autres dans les mesures du courant photoélectrique, produit par le bombardement électronique.

2. — Pour ce qui concerne le potentiel critique supérieur au potentiel de résonance de la molécule, celui que j'ai déterminé à $13,6 \pm 0,2$ volts ne peut être considéré que comme *le potentiel d'ionisation de l'atome de l'hydrogène*. L'hydrogène atomique peut résulter de la dissociation des molécules excitées ou de l'action du filament chaud.

Donc si la vitesse des électrons augmente à partir de 11,5 volts environ et jusque vers 13 volts, les deux phénomènes suivants peuvent accompagner les chocs inélastiques :

- a) production d'une radiation photoélectrique et
- b) production de l'hydrogène atomique.

Plusieurs auteurs sont d'accord pour affirmer que la présence de ces deux phénomènes est pratiquement mesurable à partir de 12,8 volts.

Comme mon appareil, par construction, est plus sensible pour l'ionisation que pour la résonance, la détermination du potentiel près de 13,7 volts peut être considérée assez précise. Je n'ai pu trouver aucun potentiel critique au-dessous de 13,7 volts. Il est utile à rappeler aussi le fait que, dans les expériences par voie photoélectrique, ce *potentiel d'ionisa-*

tion de l'atome ne se montre pas ; on peut donc rester attaché à l'idée que le rôle du filament chaud n'est pas négligeable dans la production de l'hydrogène atomique.

3. — Ce potentiel critique 13,6 volts est d'ailleurs de ceux dont la signification était établie dès le début. Mais il n'en est pas de même du potentiel que j'ai trouvé à $16,5 \pm 0,5$ volts et qui a été relevé par un grand nombre d'observateurs.

Il est certain que c'est un potentiel d'ionisation, car quelles que soient les conditions des expériences, il correspond à l'apparition d'un fort courant positif. Mais nous l'avons vu, jusqu'aux expériences par lesquelles Smyth a déterminé le rapport $\frac{e}{m}$ des ions formés pour cette valeur du potentiel accélérateur, on avait considéré qu'il s'agissait non de la formation d'ions moléculaires H_2^+ , mais de la dissociation de la molécule en H et H^+ .

C'est encore l'étude du spectre de bandes de la molécule qui a permis d'éclaircir la question.

Elle a permis d'abord de déterminer l'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène normale. Il a suffi pour cela de considérer le spectre ultraviolet. Deux méthodes ont pu être employées qui ont donné des résultats parfaitement concordants.

La première consiste à déterminer la limite vers laquelle convergent les niveaux vibrationnels A qui correspondent au niveau électronique de l'état normal de la molécule. Cette limite correspond en effet à la limite des amplitudes des vibrations que peuvent effectuer les noyaux de la molécule sans être amenés à se séparer. Witmer (103) a trouvé aussi que l'énergie à appliquer à ces vibrations pour dissocier la molécule correspond à 4,34 volts. Birge (3) (4) (5) a montré que dans tous les cas cette valeur doit être comprise entre 4,15 et 4,53 volts.

La deuxième méthode consiste à déterminer la limite où

commence l'absorption continue de l'hydrogène. En absorbant des radiations de fréquences convenables, la molécule d'hydrogène peut être portée de son état normal A_0 à une série d'états excités d'énergie de vibration de plus en plus élevée.

Mais si l'énergie de vibration dépasse une certaine limite, les noyaux se détacheront et à la suite d'une série de bandes de plus en plus serrées, on aura un spectre continu, dont la fréquence de début correspondra justement à l'énergie de dissociation de la molécule.

Or la limite de ce spectre continu commence à $849,4 \text{ \AA}$ ce qui correspond à une énergie de $14,53$ volts. On voit aussi que si les produits de la dissociation sont un atome normal et un atome excité dans l'état $n = 2$, on retrouve pour l'énergie de dissociation une valeur très voisine des précédentes. Le potentiel de résonance de l'atome de l'hydrogène étant $10,15$ volts, on a en effet :

$$D_m = 14,53 - 10,15 = 4,38 \text{ volts.}$$

Ces résultats montrent déjà que le potentiel de $16,5$ volts est nettement inférieur à celui qui serait nécessaire pour dissocier la molécule et ioniser un de ses atomes :

$$13,54 + 4,38 = 17,92 \text{ volts.}$$

Mais on pouvait se demander pourquoi ce potentiel de $17,9$ volts n'apparaît pas sur les courbes courant-potentiel.

Les développements récents de la mécanique moléculaire ont permis de répondre à la question. En utilisant les méthodes de la mécanique ondulatoire, Heitler et London (61) sont arrivés à déterminer la courbe qui définit l'énergie potentielle des deux atomes d'hydrogène en fonction de la distance de leurs noyaux. Ils ont montré que cette courbe admet un minimum qui correspond à l'état normal de la molécule d'hydrogène et pour lequel la distance des noyaux est d'environ $0,75 \text{ \AA}$. Burrau (13) a trouvé de la même façon

que l'état de moindre énergie de l'ion H_2^+ (état $1s\sigma$), était réalisé quand la distance des noyaux était $1,05 \text{ \AA}$. Condon (22) a montré d'autre part que le passage d'une molécule

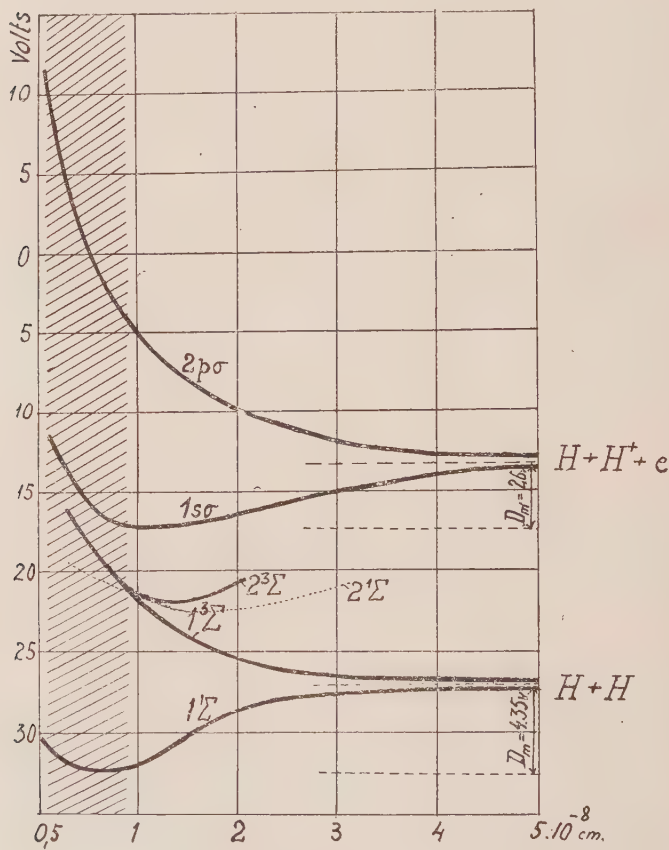


Fig. 18.

d'un état électronique à un autre sous l'influence d'un choc électronique, doit être tel que l'écart entre les noyaux et le moment de leur quantité de mouvement changent le moins

possible : c'est ce qu'on appelle *le principe de Franck et Condon*.

Il a déterminé en outre l'étendue des variations que subissent, par l'effet de leurs vibrations, les deux noyaux de la molécule d'hydrogène, quand elle est dans son état vibrationnel le plus bas.

Si donc on représente par une bande verticale hachurée l'étendue de ce domaine, les points qui représentent l'état de la molécule après un choc électronique, devront se borner à l'intérieur de cette bande (fig. 18).

On remarque alors que la droite qui représente l'énergie 17,9 volts, nécessaire pour la transformation $H_2 \rightarrow H + H^+ + e$, coupe la courbe d'énergie potentielle de l'ion moléculaire H_2^+ vers le bord de cette bande ; on sait qu'il y a peu de chances pour que cette dissociation se produise, et que le point critique 17,9 volts se manifeste sur les courbes d'ionisation.

Mais on a pu aller plus loin et on est arrivé à déterminer *spectroscopiquement* la valeur du potentiel d'ionisation de la molécule d'hydrogène. On a utilisé le fait que, parmi les termes électroniques de la molécule, il y en a plusieurs qui forment des séries de termes différant seulement par leur quantique principal n . Tels sont les termes $np^3\Pi$ ($n = 3, 4, 5, 6,$) des bandes de Balmer, tels sont encore les termes $nd^4\Sigma$ ($n = 3, 4$) et $nd^4\Pi$ ($n = 3, 4$) des bandes du système des singulets de Richardson. Celui-ci a trouvé que ces termes pouvaient être représentés très approximativement par une formule du type de Rydberg :

$$\nu = R \left[\frac{1}{(n' - \delta')^2} - \frac{1}{(n - \delta)^2} \right]$$

ce qui lui a permis la classification des termes considérés. Pour avoir les autres termes il suffit alors d'appliquer le principe de combinaison.

Les nombres de volts qui correspondent aux niveaux d'énergie des termes principaux sont donnés dans la colonne 3 du tableau suivant :

1	2	3	4	5	6
Niveau	ν_e (cm ⁻¹)	Pot. d'excit. (volts)	Energie totale E (volts)	Energie de dissoc. D (volts)	Nouvelle notation
1 ¹ S	124569	15,38	31,54	4,465	1s1s ⁴ Σ ou (1s ²) ¹ Σ
2 ¹ S	34365	11,14	20,40	3,47	1s2p ¹ Σ
2 ¹ P	25475	12,24	19,30	2,37	1s2p ¹ Π _{a,b}
2 ³ S	29340	11,76	19,78	2,85	2s ³ Σ
3 ¹ A	12546	13,84	17,70	2,65	1s3d ¹ Π _a
3 ¹ B	12515	13,84	17,70	2,65	1s3d ¹ Π _b
3 ¹ C	12758	13,81	17,73	2,68	1s3d ¹ Σ
4 ¹ A	7008	14,52	17,02	2,63	4d ¹ Π _a
4 ¹ B	6991	14,32	17,02	2,63	4d ¹ Π _b
4 ¹ C	7152	14,50	17,04	2,65	4d ¹ Σ
H ₂ ⁺	0	0	16,16	2,62	

On voit que le potentiel d'ionisation de la molécule d'hydrogène est 15,38 volts, plus petit par conséquent que la moyenne (16,1) des valeurs trouvées par la méthode électrique.

Il n'y a pas lieu de s'étonner, une partie de l'énergie des chocs électroniques pouvant et devant même généralement être employée à mettre les noyaux en vibration. D'autre part, il faut attribuer à l'ion H₂⁺ formé, des énergies de vibration allant de 15,3 à 17,9 volts.

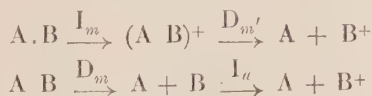
Il importe d'ailleurs de remarquer que la valeur du

potentiel d'ionisation déterminée par voie spectroscopique, a été obtenue à partir de la formule de Rydberg, dont on sait qu'elle n'est qu'une première approximation pour les termes de quantiques n petits; elle ne saurait donc être considérée comme précise à plus de 0,2 volt.

Encore faut-il admettre que la classification des bandes de l'hydrogène est bien celle qui a été adoptée par Richardson. Si en effet on adopte celle de Weizel, on trouve pour le potentiel d'ionisation de la molécule d'hydrogène la valeur 15,75 volts, notablement plus près de celle que donnent les mesures électriques.

Mais on doit noter, d'autre part, que les valeurs obtenues par Richardson pour le potentiel d'ionisation I_m de la molécule et sa valeur de dissociation D_m conduisent à déterminer pour le potentiel d'ionisation de l'ion H_2^+ ($I_{m'}$) et sa chaleur de dissociation ($D_{m'}$), les valeurs en très bon accord avec celles qui ont été obtenues par Burrau (13) à partir de la mécanique ondulatoire.

La dissociation d'une molécule AB en deux atomes dont l'un est à l'état normal et l'autre à l'état ionisé peut se faire par les deux voies différentes :



I_a étant le potentiel d'ionisation de l'atome B. Comme l'état initial et l'état final sont les mêmes dans les deux cas, on peut donc écrire la relation :

$$I_m + D_{m'} = D_m + I_a.$$

On en tire pour la chaleur de dissociation $D_{m'}$ de l'ion moléculaire H_2^+ la valeur : $D_{m'} = D_m + I_a - I_m$, ce qui donne :

$$D_{m'} = 4,38 + 13,54 - 15,38 = 2,54 \text{ volts,}$$

qui est en bon accord avec le nombre 2,65 volts donné par Burrau.

Un raisonnement analogue montre de même que l'on doit aussi avoir :

$$I_m + I_{m'} = 2I_u + D_m,$$

de sorte que l'on obtient pour H_2^+ la valeur :

$$I_{m'} = 27,08 + 4,38 - 15,38 = 16,08 \text{ volts,}$$

très voisin encore du nombre de Burrau : $I_{m'} = 16,16$ volts.

De cet accord, Richardson a tiré justement des conséquences importantes au point de vue des produits de la dissociation de la molécule d'hydrogène.

Considérant que l'énergie électronique totale de la molécule E, dans chacun de ses états, peut s'exprimer comme la somme de deux quantités : l'énergie de dissociation pour l'état respectif D et l'énergie de deux atomes Q. Alors $E = D + Q$. Mais Q doit être la somme de deux autres quantités toujours de la forme : $R, \frac{1}{4} R, \frac{1}{9} R$, etc. (R étant la constante de Rydberg), valeurs qui correspondent à différents états d'excitation de l'atome de l'hydrogène ($n = 1, 2, 3, \dots$).

On trouve ainsi quels devaient être les états quantiques n des deux atomes dissociés pour retrouver la chaleur de dissociation de la molécule, dans l'état considéré, déterminé par la limite de convergence des niveaux vibrationnels associés à un état électronique.

Prenons par exemple le niveau 2^3S . Le potentiel d'ionisation de l'ion H_2^+ d'après Burrau est donc 16,16 volts ; la fréquence fondamentale de ce niveau 2^3S est $\nu_e = 29\,340 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à 3,61 volts. Alors la valeur de Q devient :

$$Q = 3,61 + 16,16 - D.$$

Par la méthode d'interpolation des niveaux d'énergie, Birge trouve pour D la valeur 3,02 volts. Donc :

$$Q = 19,77 - 3,02 = 16,75 \text{ volts.}$$

Or cette énergie est très voisine de :

$$R + \frac{1}{4} R = 13,54 + 3,38 = 16,92 \text{ volts,}$$

ce qui prouve que la molécule excitée dans cet état peut se dissocier dans un atome neutre et un atome excité, dans l'état $n = 2$.

L'énergie de dissociation prend alors la valeur exacte :

$$19,77 - 16,92 = 2,85 \text{ volts.}$$

On trouve ainsi que la molécule peut se dissocier toujours en un atome neutre et un atome excité dans un état de même quantique principal que celui qui définit l'état électronique de la molécule.

Richardson a déterminé ainsi toutes les énergies de dissociation de la molécule dans les différents états d'énergie. Les valeurs sont contenues dans la colonne 5 du tableau ci-dessus.

Comme on devait s'y attendre on voit que sauf pour les deux niveaux les plus profonds, l'énergie de dissociation est voisine de celle de l'ion moléculaire.

De même, la plupart des potentiels d'excitation se groupent autour d'une valeur moyenne qui n'est pas très éloignée du potentiel d'ionisation de l'ion moléculaire.

En résumé, le potentiel d'ionisation de la molécule d'hydrogène déterminé par voie spectroscopique ($15,2 \pm 0,2$ volts) est plus petit que celui déterminé par voie électrique ($15,9 \pm 0,2$ volts).

La valeur du potentiel d'ionisation que j'ai obtenue par les mesures électriques s'approche de ce dernier nombre.

Quant au travail de dissociation de la molécule, il est trouvé beaucoup trop petit par des mesures directes des potentiels critiques.

Le tableau suivant contient les différentes méthodes

Auteur	Date	Méthode	D_m	Calories
Langmuir ⁽¹⁾	1915	Conduct. fils chaud.	3,6	84000
Isnardi ⁽²⁾	1915	»	4,1	100000
Hertzfeld ⁽³⁾	1919	Vitesse de réaction avec les halogènes	4,5	103000
Krüger ⁽⁴⁾	1921	Mesures d'ionisation	3,5 $\pm$ 0,3	81300 $\pm$ 5700
Wohl ⁽⁵⁾	1924	Températ d'explosion des mélanges gazeux.	3,8	90000
Wittner ⁽⁶⁾	1926	Extrapol. niv. énergétiques	4,34 $\pm$ 0,1	100100
Condon ⁽⁷⁾	1927	Considérations théoriques de mécanique ondulatoire	4,34	101400
Bischowsky et Copeland ⁽⁸⁾	1928	Mesures calorimétriques de la chaleur de formation de H ₂ par H atomique.	4,55 $\pm$ 0,16	105000
Richardson ⁽⁹⁾	1929	Analyse de bandes	4,465	103000

⁽¹⁾ *Zeits. f. Elektroch.*, 23, 1917, p. 217. *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1915, p. 417.

⁽²⁾ *Zeits. f. Elektroch.*, 21, 1915, p. 404.

⁽³⁾ *Ann. der Phys.*, 59, 1919, p. 635.

⁽⁴⁾ *Ann. der Phys.*, 64, 1921, p. 288.

⁽⁵⁾ *Zeits. f. Elektroch.*, 30, 1924, p. 49.

⁽⁶⁾ *Phys. Rev.*, 28, 1926, p. 1223.

⁽⁷⁾ *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 13, 1927, p. 469.

⁽⁸⁾ *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 1315.

⁽⁹⁾ *Proc. Roy. Soc.*, 123, 1929, p. 466.

employées et les résultats obtenus pour le travail de dissociation.

4. — $29,7 \pm 0,6$ volts, c'est le quatrième et dernier potentiel critique qui figure sur mes courbes ; il est aussi un potentiel d'ionisation de la molécule d'hydrogène.

D'après toutes les déterminations que j'ai faites, il est certain que pour cette valeur du potentiel accélérateur, l'aspect de la décharge est celui qui appartient au troisième type de Richardson (87).

Les courbes d'ionisation courant-potentiel montrent une forte ionisation et l'étude spectroscopique de la lueur (qui est très intense quand le courant de chauffage du filament est assez élevé), montre les spectres atomique et continu avec une intensité notable.

L'interprétation de ce potentiel, relevé seulement par Krüger, Horton et Davies, très nettement marqué sur mes courbes, a toujours été très discutée.

Nous nous étions rangé d'abord à l'interprétation adoptée par Sommerfeld (98) et considéré qu'elle répondait à la transformation :



Cette interprétation admet la dissociation de la molécule d'hydrogène avec l'ionisation des deux atomes qui en résultent. Pourtant elle ne nous avait pas paru bien satisfaisante ; elle était tout à fait plausible quand on admettait pour la chaleur de dissociation de la molécule d'hydrogène la valeur $D_m = 2,7$ volts ; on avait en effet :

$$D_m + I_a + I_a = 2,7 + 2 \cdot 13,54 = 29,8 \text{ volts.}$$

Mais la valeur considérée : 2,7 volts est de beaucoup inférieure à celle qui est déterminée actuellement (comme je l'ai démontré précédemment), et qui est $D_m = 4,34$ volts.

Avec cette valeur l'équation précédente donne comme valeur de l'énergie nécessaire à la production de ce phénomène : 31,42 volts (au lieu de 29,8 volts).

La valeur que j'ai trouvée, d'après mes expériences, est nettement plus petite que cette valeur. Pour expliquer cette différence on pourrait faire intervenir les conditions de la mesure, c'est-à-dire que ce point critique est assez loin de l'autre potentiel d'ionisation de la molécule (16,5 volts), qui déjà crée dans le sein du gaz une charge positive importante.

Le galvanomètre a toujours la tendance de se charger positivement et ce courant est le résultat des deux actions continuellement en présence; d'une part, la création des ions positifs par le choc des électrons avec les molécules et, d'autre part, leur neutralisation partielle par le flux électronique ainsi que je l'ai indiqué dans l'explication des arcs à faible potentiel.

Ces faits peuvent être complétés par les considérations sur la distribution des vitesses initiales des électrons. Ces vitesses deviennent de plus en plus hétérogènes de sorte que l'inflexion de la courbe d'ionisation aurait pu très bien s'étendre sur une longueur correspondant à 1 ou 2 volts. Le point expérimental ne peut donc être déterminé que par l'intersection des deux tangentes à la courbe courant-potentiel.

Bien que la valeur que j'ai trouvée : 29,7 volts soit inférieure à celle considérée actuellement, je n'ai pas hésité à la préciser car, d'une part, elle concorde avec celle trouvée par Krüger (70) et Horton et Davies (62), et, d'autre part, avec les résultats de Neuberg (82). Celui-ci trouve pour la différence de potentiel entre les striations lumineuses dans une décharge ordinaire dans l'hydrogène, la valeur maxima de 31 volts.

La considération des courbes d'énergie potentielle des états excités de l'ion moléculaire H_2^+ déterminées par Morse

et Stuckelberg (78) et par Teller (102) permet de donner une interprétation plus satisfaisante. On voit sur la figure 18 que la courbe correspondant à l'état $2p\sigma$, coupe la bande hachurée du diagramme entre 28 et 40 volts. Or cette courbe qui ne présente aucun minimum, ne correspond pas à un état stable de l'ion moléculaire H_2^+ , mais à un état dans lequel cet ion doit se décomposer en un atome H et un proton H^+ . Le potentiel 29,7 volts correspond alors justement à un point de la courbe $2p\sigma$, pour laquelle les transitions de l'état normal de la molécule d'hydrogène à l'état instable $2p\sigma$, doivent commencer à se produire avec une fréquence notable d'après le principe de Condon.

CHAPITRE II

L'origine et les conditions d'excitation des spectres de l'hydrogène.

Le problème d'origine ne se pose pas de la même façon pour le spectre de lignes, le spectre de bandes et le spectre continu de l'hydrogène. Pour le premier, qui a toujours été attribué à l'atome, on a seulement à se demander dans quelles conditions il peut être excité au sein d'une masse de gaz primitivement à l'état moléculaire. Pour le spectre de bandes aujourd'hui que 80 o/o de ses raies intenses sont classées en séries, il n'y a plus de doute qu'il est dû en grande partie à la molécule d'hydrogène; mais il y a lieu de se demander si un bon nombre de ses raies ne seraient pas dues à l'ion H_2^+ ou à une molécule triatomique H_3^+ . Quant au spectre continu moléculaire, il y a lieu de discuter encore sur la nature des particules qui l'émettent et sur les conditions de son apparition.

Le spectre atomique. — Etant donné que l'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène est d'environ 4,3 volts seulement, on pouvait s'attendre à ce que des électrons lancés sous ce potentiel dans une masse d'hydrogène à l'état moléculaire, produisent effectivement la dissociation de nombreuses molécules. D'après cela on devrait s'attendre à voir la raie d'excitation de l'atome d'hydrogène apparaître dès que le potentiel accélérateur des électrons atteindrait la valeur 10,15 volts et le spectre entier de l'atome dès que serait atteinte la valeur 13,54 volts du potentiel d'ionisation

de l'atome. En fait, ce n'est pas ainsi que les choses se passent. On n'obtient pas la dissociation de la molécule en atomes au-dessous de 11,5 volts, si du moins on fait abstraction de celle qui se produit quand le filament ou le gaz lui-même est porté à une température élevée. Cela se comprend aisément si l'on adjoint à la considération des niveaux d'énergie celle des courbes d'énergie potentielle et si on admet le principe de Franck et Condon. Des électrons lancés sous le potentiel de 4,3 volts ne pourraient en effet produire la dissociation de la molécule qu'en augmentant considérablement le nombre quantique caractéristique de l'amplitude de ses vibrations, ce qui est contraire au principe de Condon.

Il peut se faire à la vérité que des électrons lancés sous des potentiels plus petits que le potentiel de résonnance de la molécule, arrivent à la dissocier. Entre les états $1s^1\Sigma$ et $2p^1\Sigma$ on peut concevoir en effet l'existence d'un état $1s^3\Sigma$ dans lequel les deux électrons de la molécule auraient des moments de rotation de même sens. Mais Heitler et London (61) ont montré que cet état ne peut être réalisé; les deux atomes devant se repousser quelle que soit la distance de leurs noyaux, ce que traduit la forme sans minimum de la courbe d'énergie potentielle correspondant à cet état (fig. 18).

Il résulte du principe de Condon que la possibilité des passages de l'état normal $1s^1\Sigma$ à cet état instable $1s^3\Sigma$ ne peut qu'être très faible, la portion de la courbe qui se trouve dans la zone hachurée des transitions possibles se confondant à peu près avec la courbe de l'état stable $2p^3\Sigma$.

Au-dessous du potentiel de 11,5 volts, il ne peut donc se produire qu'un très petit nombre d'atomes d'hydrogène. Il peut s'en produire davantage pour les potentiels supérieurs à 11,5 volts. Etant donné la forme très aplatie du minimum de la courbe d'énergie potentielle relative à l'état $2p^1\Sigma$, il apparaît en effet que cet état est peu stable et que les molécules portées à cet état se dissocient spontanément.

De l'étude de la distribution des intensités dans les bandes

d'absorption de l'hydrogène, il semble résulter, en effet, qu'une telle dissociation ne se produit que *très rarement*. Mais en dehors d'une dissociation résultant directement des chocs électroniques, la dissociation des molécules excitées peut résulter aussi de *processus secondaires* : chocs des molécules excitées contre des molécules neutres, contre des atomes ou des parois de l'enceinte qui contient le gaz. Les atomes ainsi libérés pouvant ensuite être excités ou même ionisés par d'autres chocs électroniques, on s'explique ainsi l'apparition d'un potentiel critique correspondant au potentiel d'ionisation 13,5 volts de l'hydrogène atomique. C'est pourquoi dans les expériences où, comme je l'ai fait, on s'applique à éliminer ces processus secondaires, on n'observe pas encore le spectre de Balmer. Celui-ci n'apparaît que pour des potentiels accélérateurs au moins égaux au potentiel d'ionisation de la molécule d'hydrogène (16,5 volts). Encore est-il très faible et représenté seulement par les plus fortes raies de la série de Balmer. Tant qu'on admettait que ce potentiel correspondait à la dissociation de la molécule et à l'ionisation de l'un de ses atomes, il était facile de s'expliquer l'apparition des raies de Balmer au voisinage de ce point critique. On s'expliquait d'ailleurs assez malaisément que dans ces conditions et jusqu'à des potentiels de l'ordre de 30 volts, on n'observait que les raies les plus intenses du spectre Balmer et encore avec une intensité très faible. Mais depuis que Smyth a montré que le processus primaire à 16,1 volts est la formation de l'ion moléculaire, H_2^+ , la question se pose tout autrement.

Smyth (95), Hogness et Lunn (64) avaient émis l'idée que l'ion H_2^+ , produit à ce potentiel, se décompose spontanément en H et en H^+ , les quelques raies de Balmer observées étant dues alors soit à l'excitation des atomes H libérés ainsi, soit à la recombinaison des ions H^+ avec un électron. Si l'on fait abstraction des processus secondaires tels que la réaction :



qui doivent être peu importants aux très basses pressions, il semble cependant que le nombre des ions H^+ et des atomes H produit au voisinage de 16,5 volts, doit être *très faible*, même lorsque le potentiel accélérateur atteint ou dépasse légèrement 17,9 volts qui suffit pour produire la dissociation de la molécule et l'ionisation de l'un de ses atomes, comme nous l'avons expliqué à propos de l'interprétation du potentiel critique 16,5 volts.

A ce nombre très faible d'atomes libérés directement et aux processus secondaires, est dû le faible spectre de Balmer observé au-dessous de 30 volts.

Il reste à expliquer que le spectre de Balmer croît brusquement d'intensité quand le potentiel accélérateur atteint une valeur voisine de 30 volts. Cet accroissement d'intensité que nous avons observé correspond à l'interprétation que nous avons donnée du potentiel critique observé par nous à 29,7 volts. Et cette interprétation s'accorde avec les observations de Blackett et Franck (6). Ils ont analysé la lumière émise par l'hydrogène excité dans un faisceau d'électrons de faible vitesse (50-100 volts). Le gaz continuellement renouvelé, pour éloigner les atomes formés, gardait une pression convenable qui permettait d'avoir le libre parcours de molécules plus grand que le diamètre du faisceau électronique. L'apparition des raies Balmer montrait la dissociation des molécules et l'excitation des atomes. L'étude de la largeur de la raie H_α montra que les atomes, produits par choc, peuvent avoir une vitesse relative de 0,3-0,6 volts. Il résulte en effet de ces observations qu'à ce potentiel l'émission des raies Balmer est une conséquence directe des chocs électroniques. D'après notre interprétation du potentiel critique 29,7 volts on doit s'attendre en effet à voir croître notablement l'intensité du spectre Balmer, celui-ci résultant d'un *processus primaire*.

A la vérité les processus secondaires interviennent toujours plus ou moins, surtout si la pression n'est pas très faible, ce

qui explique la complexité des apparences observées suivant les conditions des expériences : effet de la pression, de l'intensité du courant de décharge, présence de gaz étrangers, etc.

C'est ainsi que Merton et Nicholson (77) ont obtenu avec des traces d'hydrogène dans une atmosphère d'hélium, un grand

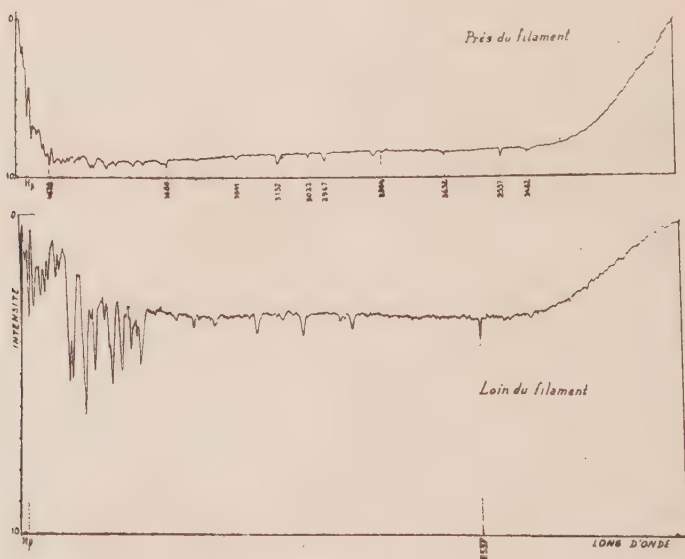


Fig. 19.

nombre de ces raies atomiques. Mais aussi pour des grandes pressions d'hydrogène très pur, on peut avoir le même résultat, par exemple dans les expériences de Wood (110) et Herzberg (58).

Dans ces expériences les raies sont très nombreuses au milieu du tube de décharge et près des parois apparaît le spectre secondaire de la molécule. Le champ électrique est très faible au milieu et va en augmentant vers les parois, on est par suite enclin à croire à l'existence d'un effet de recom-

binaison des ions formés vers les bords et diffusés vers le milieu du tube, où il n'y a plus d'excitation. Mais ici les phénomènes catalytiques des parois jouent un rôle important.

Wood (109) et Merton (75) ont constaté aussi un affaiblissement d'intensité du spectre atomique lorsque le gaz était exempt de vapeurs d'eau, malgré la grande intensité du courant électrique employé. Aussi ces expériences peuvent s'expliquer par le fait qu'on employait des tubes de verre (fort catalytique) et de faible diamètre, de sorte que le rôle des parois était très important.

Quand la pression diminue ($< 0,1$ mm.) le spectre atomique semble s'affaiblir aussi. L'explication consiste dans le fait que le libre parcours des atomes augmente et facilite ainsi un grand nombre de chocs avec les parois de l'appareil ou avec les électrodes, ce qui mène à la recombinaison catalytique.

Il reste donc établis les faits suivants :

a) L'apparition et l'évolution de l'intensité des raies atomiques dans les décharges très énergiques conduisent à la conclusion que ces variations peuvent être attribuées, au moins en partie, à un phénomène de recombinaison.

b) Les parois jouent un rôle catalytique important dans la recombinaison des atomes et la formation de la molécule neutre.

c) Les impuretés (surtout les vapeurs d'eau) ont pour rôle d'empêcher cette recombinaison ; on peut dire qu'ils « empoisonnent » les catalyseurs.

L'influence de l'oxygène et surtout le refroidissement des parois avec l'air liquide, n'est pas importante.

Intensité. — Avec toutes les méthodes d'excitation la variation de l'intensité des premiers membres de la série de Balmer est très rapide.

Dans le tableau suivant, j'ai groupé quelques mesures d'intensité de ces raies, pour différents modes d'excitation (le choc électronique donnant des intensités de raies très fai-

bles, n'est pas compris), en prenant pour H_{β} toujours la valeur arbitraire 10.

$\bar{A}$	Raies	(1)	(2)	(3)		(4a)	(4b)	(4c)	(5)
(6563,0)	H_{α}	38	31,7	25	50	11	18	40	78,5
(4860,9)	H_{β}	10	10	10	10	10	10	10	10
(4341,0)	H_{γ}	7	0,17	2	2,7	4,2	3,2	3,2	1,72
(4102,3)	H_{δ}	..	..	..	..	1,5	0,9	0,8	0,379
(3970,2)	H_{ϵ}	..	..	..	..	0,6	0,4	0,4	0,121

(¹) T. R. MERTON et J.-W. NICHOLSON. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 217, 1918, p. 237.
 (²) NUTTING et TUGMAN. *Bull. Bur. Stand.*, 7, 1911, p. 49.
 (³) W.-H. CREW et E.-O. HULBERT. *Phys. Rev.*, 29, 1927, p. 843.
 (⁴) G. HERZBERG. *Ann. der Phys.*, 84, 1927, p. 565.
 (⁵) I. A. BONGERS. *Dissertation Utrecht*, 1927.

J'ai ajouté, d'après Plaskett (¹), leurs intensités dans quelques nébuleuses :

	N. G. C. 1976	N. G. C. 7027	N. G. C. 3242	N. G. C. 7662	N. G. C. 6790	I. C. 3568	I. C. 4593
H_{α} . . .	40	58					
H_{β} . . .	10	10	10	10	10	10	10
H_{γ} . . .	4,8	3,4	4,1	3,9	3,9	4,8	5,6
H_{δ} . . .	1,9	1,5	1,8	1,9	1,1	2,0	2,6

Les intensités des groupes 4 sont calculées d'après les résultats de Herzberg, obtenus par décharges sans électro-

(¹) H. H. PLASKETT. *Publ. Astroph. Observ. Victoria*, vol. IV, n° 14, p. 187, 1928.

des; 4a sont les intensités des raies au milieu du tube, 4b : lumière blanche très intense, obtenue par refroidissement des parois, 4c : les raies près des parois du tube.

Les mesures de la colonne 5 ont été faites avec un tube de Wood.

La chute rapide d'intensité pour les premières raies de Balmer dans toutes ces expériences où *l'énergie d'excitation est importante* permet de comprendre le fait que dans les expériences par choc électronique (où l'énergie est assez faible) on a seulement les premières trois ou quatre raies et assez peu intenses.

Evolution avec le potentiel. — Hughes et Lowe (59) ont mesuré la variation de l'intensité de ces raies avec les potentiels accélérateurs. Entre 29 et 110 volts, pour la même pression et même intensité du courant électronique, ils trouvent que H_α reste presque constante et que les autres raies augmentent leurs intensités lentement vers une valeur constante.

Les recherches de Holtzmarck (56) avec des rayons cathodiques ont établi que le rapport des intensités dans la série Balmer est indépendant de l'intensité du courant électronique et même du potentiel accélérateur, mais il dépend beaucoup de la pression ($\alpha p^{-0,125} = \text{Const.}$, $\alpha =$ rapport des intens.).

Aussi le mélange des gaz électropositifs ou électronégatifs (I, O, Ar, He) ne change pas le rapport des intensités.

Mais il est naturel que le rapport des intensités de ces raies atomiques avec une des raies du spectre secondaire soit très variable, à cause de leurs origines différentes. Jusqu'à 220 volts, par les chocs électroniques, Seeliger et Wendt (94) ont trouvé que les rapports des intensités des raies atomiques avec une des plus intenses des raies moléculaires ($4634 \text{ \AA}$) sont très variables.

Le spectre de bandes. — Il n'y a plus aucune difficulté maintenant à expliquer les circonstances de production de la plus grande partie du spectre de bandes de l'hydrogène. Son apparition à partir du potentiel 16,5 volts s'explique en particulier tout naturellement si on l'attribue à la molécule H_2 , puisque ce potentiel critique correspond à l'apparition de molécules H_2^+ qui en revenant par étapes à leur état normal émettent la grande partie du spectre de bandes classées.

Les difficultés qui avaient conduit à considérer que ce spectre est dû en grande partie à la molécule complexe H_3 , se sont d'ailleurs dissipées. De l'analyse des intervalles entre les raies de certaines bandes du spectre secondaire de l'hydrogène, on avait déduit pour le moment d'inertie de la molécule qui les émet, des valeurs qu'on croyait trop grandes pour être attribuées à la molécule H_2 . Les calculs des moments d'inertie par les méthodes de la mécanique ondulatoire ont montré que ces moments pouvaient varier dans de larges limites d'un état électronique à un autre de la même molécule. Il suffit pour s'en rendre compte de considérer les courbes d'énergie potentielle de la molécule d'hydrogène et de l'ion H_2^+ dans leurs différents états et de voir les valeurs de la distance des noyaux qui correspondent aux minima de ces différentes courbes (fig. 18).

À l'appui de l'attribution du spectre secondaire à la molécule H_2 on avait fait valoir que Gehrcke et Lau (48) ayant mesuré les largeurs de quelques raies de ce spectre n'avaient pu décider si elles étaient dues à H_2 ou à H_3 , parce que pour l'une de ces raies ($6.300 \text{ \AA}$) ils avaient même conclu à l'attribution probable à H_4 . Les mesures de Merton et Barratt (76), celles encore plus précises de Duffieux (34) ont mis hors de doute que *les raies classées en série par Richardson* appartiennent à H_2 .

Pour enlever à la molécule d'hydrogène une partie importante des raies du spectre secondaire, on avait fait valoir

que leurs variations d'intensité avec la pression, avec la température, l'intensité du courant électrique, leur sensibilité au champ magnétique obligeaient à les classer en plusieurs catégories. C'est ainsi par exemple que les bandes de Balmer étant particulièrement intenses aux basses pressions, alors que d'autres sont prépondérantes à des pressions plus élevées, on en avait conclu que ces dernières sont dues à H_3 , la proportion des ions H_3^+ engendrée par la réaction :



croissant avec la pression. Mais Brasefield (9, 10) a montré par des mesures directes qu'il n'y a pas de conclusion nette entre la proportion de H_3^+ et l'intensité de la plupart des raies du spectre secondaire.

Influence de la température. — Pour le spectre secondaire de l'hydrogène il a été fait une série d'expériences à des températures différentes afin d'observer l'évolution de l'intensité de ces bandes.

On sait que pour une bande spectrale, les intensités des lignes qui la composent croissent avec la valeur du nombre quantique de rotation.

Donc le plus important facteur dans la distribution relative des intensités dans une bande est le nombre des molécules dans les différents états de rotation possibles. A des basses températures le nombre des molécules avec des grandes énergies de rotation est réduit; il résulte donc que les membres des bandes correspondant aux grandes valeurs du nombre quantique de rotation sont réduits en intensité ou même complètement disparus.

Citron (21) a étudié l'effet de l'air liquide et Mc. Lennan et Shrum (72) ont complété les recherches avec de l'hydrogène liquide. Plus récemment Goos (49) et Mc. Lennan,

Smyth et Lea (73) ont poursuivi l'étude, sans faire une classification. Il résulte que les bandes de Balmer et en particulier les bandes α donnent les meilleurs régularités. C'est qu'au moment où ont été effectués les travaux qui viennent d'être cités, elles étaient les seules qui fussent à peu près correctement classées.

Variations avec le potentiel accélérateur. — Les variations d'intensité avec la grandeur du potentiel accélérateur qui ont été observées différentes pour les bandes de Balmer et les bandes du système de singulets de Richardson, n'impliquent pas davantage une différence d'origine de ces deux sortes de bandes.

On doit s'attendre en effet que les bandes du système de singulets n'aient pas dans les différentes conditions les mêmes caractères d'intensité que les bandes du système de triplets (bandes de Balmer). En effet, la molécule excitée dans l'un des états du système de singulets peut revenir spontanément à un état normal ($1s'\Sigma$) en émettant les bandes qui correspondent à tous les états compris entre son état d'excitation et un état normal. Il n'en est pas de même quand la molécule est portée à l'un des états du système des triplets, étant donné qu'il n'y a pas d'état stable $1s^3\Sigma$ et que les passages du système des singulets au système des triplets ont une probabilité extrêmement faible.

L'état $2p^3\Sigma$ doit donc être considéré comme un état *métastable*. Dans ces conditions, dès que le potentiel accélérateur dépasse la valeur correspondante à cet état, les bandes doivent être plus intenses que les bandes du système des singulets. L'émission pour ces dernières doit être partagée en effet entre les bandes visibles et les bandes ultraviolettes, tandis que pour le système : α , β , γ ,... l'émission est limitée aux bandes visibles.

Il est évident que leur privilège doit diminuer à mesure que le potentiel accélérateur augmente, les bandes visibles

du système singulets devant alors augmenter d'intensité jusqu'à ce que le potentiel excitateur devienne assez élevé pour qu'apparaissent aussi des raies de H_2^+ .

Il résulte aussi de la métastabilité de l'état $2p^3\Sigma$ que les bandes de Balmer sont particulièrement intenses aux basses pressions cette métastabilité diminue naturellement, par la fréquence accrue des chocs de seconde espèce, quand la pression du gaz augmente.

Ce n'est pas, cependant, que le spectre secondaire de l'hydrogène soit dû tout entier à H_2 . Il est probable que pour des potentiels accélérateurs élevés et pour des basses pressions apparaissent aussi des bandes H_2^+ et que nombre des raies faibles du spectre secondaire obtenues dans les conditions ordinaires, sont dues à l'ion moléculaire H_2^+ . Tout récemment Brasefield (10) a commencé la recherche de ces bandes, mais les résultats qu'il a obtenus sont encore trop fragmentaires pour qu'on puisse tirer des conclusions précises.

Le spectre continu. — La question de l'origine et des conditions de l'apparition du spectre continu moléculaire est beaucoup moins avancée. Les hypothèses les plus diverses ont été émises on l'a attribué tantôt à différentes particules, tantôt à des phénomènes physiques.

Franck (37), pour la première fois, le considère comme un spectre d'électro-affinité de l'Hydrogène. Dans ce cas la limite du spectre continu vers le visible doit correspondre à celle fournie par l'équation : $\nu = \frac{E}{h}$ (E = Electro-affinité en volts). Cette limite doit se trouver alors dans le rouge, ce qui est en discordance avec la réalité (entre H_β et H_γ).

Comme il apparaît, dans les expériences de *Schüler et Wolf* (91), en même temps accompagné du spectre *atomique* intense, et influencé par la présence des vapeurs métalliques, ceux-ci le considèrent comme un spectre de recom-

binaison des atomes d'hydrogène neutres dans un champ électrique. D'après eux l'énergie cinétique des atomes ainsi que l'énergie de dissociation se transforment en énergie rayonnante. Donc : $h\nu = D + W_{\text{cin}}$. Pour $W_{\text{cin}} = 0$, on obtient la limite vers le rouge $\nu_{\text{lim}} = \frac{D}{h}$. Cette valeur est aussi en désaccord avec la valeur de D déterminée précédemment.

On peut objecter que cette limite, comme je l'ai indiqué, est variable et par conséquent au moins une fraction de ce spectre continu doit être attribuée à l'électroaffinité. Les expériences de Herzberg répondent à cette objection.

D'après l'hypothèse de Schüller et Wolf il faut admettre aussi l'existence des chocs d'un deuxième genre, mais qui n'arrivent pas à expliquer la grande étendue du spectre dans l'ultra-violet. Le nombre des atomes qui peuvent avoir des vitesses nécessaires à de tels chocs, est petit et on sait que la probabilité pour l'énergie de translation des atomes de produire des chocs d'un deuxième genre, est d'autant plus petite que cette énergie est plus grande.

Une autre explication a été aussi donnée par *Blackett et Franck* (6). D'après eux, il n'est qu'un spectre de dissociation de la molécule excitée. Il doit donc commencer à la limite d'une série de bandes, qui doivent se trouver dans l'ultra-violet. Ce que nous considérons dans le visible comme le commencement du spectre continu n'est que sa fin. Il est difficile d'expliquer avec cette hypothèse l'augmentation brusque de l'intensité du spectre continu dans le visible, ainsi que la variation dans la dépendance de pression entre les spectres continu et secondaire.

La seule concordance trouvée dans les vues de cette théorie est la relation entre l'évolution de l'intensité du spectre continu avec la pression et celle des bandes ultra-violettes, qui d'ailleurs ont un autre aspect que celles du visible (spectre secondaire).

L'explication qui concorde avec une partie des récents travaux est aussi la dissociation de l'ion H_2^+ par chocs avec les molécules neutres. Mais au lieu d'un atome neutre et d'un autre excité, on admet la formation d'un atome neutre et un ion triatomique H_3^+ , dont l'existence a été souvent trouvée dans les expériences. L'échange d'énergie qui se produit et qui est l'origine du spectre continu peut être représentée alors par la relation :



Quelques faits expérimentaux s'expliquaient bien avec cette dernière hypothèse :

Comme l'ion H_2^+ a un libre parcours moyen beaucoup plus petit que celui de la molécule (15 fois plus petit), et comme sa présence était liée à l'apparition du spectre continu, on s'explique alors que Franck et Blackett aient observé que le spectre continu se montre seulement dans le faisceau électronique, fait que j'ai vérifié toujours dans mes expériences.

Les variations de son intensité avec la pression s'expliquent aussi en admettant cette valeur pour le libre parcours de l'ion H_2^+ .

D'autre part comme la présence de l'argon affaiblit le spectre continu jusqu'à la disparition, il y avait lieu de penser à l'existence de la relation suivante :



d'où affaiblissement aussi du spectre secondaire.

L'argon augmente ainsi la durée de vie de l'atome d'hydrogène formé et c'était pour cela qu'on avait encore, dans ce cas, le spectre Balmer intense. Cette relation (a) expliquait en quelque sorte aussi le fait que ce spectre continu apparaît accompagné du spectre secondaire.

Mais il y avait aussi des difficultés ; en ce qui concerne la

limite du spectre continu vers le visible on retrouve les mêmes difficultés que pour les hypothèses précédentes, parce qu'on ne connaît ni le potentiel d'ionisation, ni l'énergie de dissociation de l'ion complexe H_3^+ .

Les résultats obtenus dans une série de travaux, tous basés sur l'inflexion des ions formés par la décharge dans un champ magnétique nous permettent des conclusions plus précises. Ces travaux sont donc appliqués à l'analyse des produits de la dissociation et des potentiels critiques pour lesquels ces phénomènes ont lieu.

J'ai déjà parlé de ces méthodes au sujet des potentiels critiques je rappelle maintenant les résultats sur les phénomènes possibles de dissociation.

Tous ces travaux ont montré que les produits de la dissociation des molécules sont de trois sortes : H_2^+ , H^+ et H_3^+ . L'étude de leurs rapports, pour des pressions différentes montrent bien que la formation de l'ion moléculaire H_2^+ est un processus primaire et que H^+ et H_3^+ sont formés par un processus secondaire.

Donc les réactions possibles sont ;

- (1) $H_2 \rightarrow H_2^+ + e$
- (2) $H_2 \rightarrow H + H^+ + e$
- (3) $H_2 + H_2^+ \rightarrow H_3^+ + H$
- (4) $H_2^+ \rightarrow H^+ + H$
- (5) $H^+ + H_2 \rightarrow H_3^+$.

Smyth admet que la réaction (1) se produit pour 15,7 volts et la deuxième vers 16,5 volts d'accord avec Dorsch et Kallmann (32). Leurs expériences condamnent les relations (4) et (5). La relation (3) peut très bien se produire, mais comme elle n'apporte pas une explication entière dans l'émission du spectre continu, la réaction (1) reste comme certaine et comme très probable (2). Mais l'existence de ces deux relations, dont l'application aux deux spectres atomi-

que et secondaire nous a été utile, ne peuvent non plus apporter l'éclaircissement du mécanisme de l'émission de ce spectre continu.

On peut se demander si ce spectre continu de l'hydrogène n'est pas formé par la superposition de différents autres spectres qui ont, comme celui trouvé par Starck (97) et Carst (15) leurs maxima dans différentes régions.

Seeliger et Pommering (96) ont étudié l'évolution de l'intensité lumineuse de quelques régions de ce spectre : 3560, 3190, 2770 et 2480 Å à des distances variables de la cathode. Le spectre continu s'est présenté comme une émission unique.

Décharges à hauts potentiels. — De nombreuses expériences ont été faites par cette méthode classique pour l'étude de la répartition de l'énergie lumineuse dans ce spectre continu et surtout pour son emploi comme source de lumière dans l'étude de l'absorption. Les travaux de Chalonge et Lambrey (16, 17) et Bay et Steiner (2) ont permis même la construction de tubes à décharges très lumineux et résistants.

L'apparition d'un minimum d'intensité dans le spectre continu des rayons canaux de l'hydrogène ou dans les décharges faiblement condensées a été expliquée comme un commencement de superposition des deux spectres continus de l'hydrogène : atomique et moléculaire.

Les observations de Freeman et de Crew et Hulburt (23) (ceux-ci attribuent intégralement le spectre continu à un élargissement anormal des raies atomiques Balmer) auraient pu s'expliquer avec cette hypothèse.

Mais le spectre continu atomique, qui doit commencer à la fin de la série de Balmer, doit avoir une très faible intensité comme les recherches de Herzberg le font voir. La variation d'intensité qu'il peut provoquer sera donc extrêmement faible, dans le meilleur cas.

Quoiqu'il en soit, la courbe d'énergie du spectre continu moléculaire

laire peut subir des déformations importantes qui affectent différemment les diverses radiations, on ne peut pas affirmer que le spectre est la superposition de divers spectres continus distincts.

Aussi l'existence d'un spectre continu sans spectre de raies ⁽¹⁾ (Brasefield-Hieddemann) (10) est difficilement expliquée en l'attribuant à l'existence de la relation (3).

Il aurait fallu admettre qu'à ce spectre sans raies, pour lequel les conditions expérimentales montrent une très grande facilité de dissociation de la molécule, l'explication proposée déjà par Blackett et Franck :



soit applicable.

Cette discussion est fondée presque uniquement sur les résultats des expériences, où les spectres de l'hydrogène se trouvent toujours mêlés avec des intensités variables et des particularités extrêmement intéressantes.

Les considérations théoriques de ces dernières années ont apporté quelques interprétations et vues nouvelles sur le mécanisme de l'émission.

Dans le diagramme des termes de la molécule d'hydrogène il faut ajouter, d'après les calculs de Heitler et London ⁽²⁾, comme je l'ai déjà indiqué, à côté du niveau fondamental stable $1^1\Sigma$, *encore un deuxième niveau $1^3\Sigma$, qui est instable.*

Les données théoriques permettent de construire les courbes d'énergie potentielle en fonction des distances intranucléaires des deux atomes, comme celles de la figure 18.

⁽¹⁾ Ce spectre continu a été obtenu pour de très faibles pressions (0 mm. 0001-0 mm. 0005), quand la décharge ne passe que très difficilement. Il s'étend seulement de 5300 à 4150 Å avec un maximum entre 4500-4800 Å. Herzberg (58) trouve aussi pour de très faibles pressions dans l'axe de son tube à décharge, un spectre analogue.

⁽²⁾ W. HEITLER et F. LONDON, *Zeit. f. Phys.*, 44, 1927, p. 455 ; Y. SUGIURA, *Ibid.*, 45, 1927, p. 484.

Considérons maintenant ce qui peut se produire quand un électron accéléré rencontre une molécule d'hydrogène.

Pour une vitesse plus faible que celle correspondante à 11 volts, la seule transition est celle qui correspond au niveau $1^3\Sigma$. Cette probabilité de transition est difficilement expliquée pour les distances nucléaires où les deux courbes $2^3\Sigma$ et $1^3\Sigma$ se confondent.

Pour des vitesses un peu supérieures à 11 volts, l'état normal $2^1\Sigma$ est excité. Quoique la courbe indique la possibilité d'une dissociation facile, les bandes ultra-violettes très intenses qu'on obtient montrent que cela ne se produit pas.

Les électrons avec des vitesses plus grandes peuvent exciter l'état $2^3\Sigma$ ⁽¹⁾, etc.

Les effets produits par une rencontre entre un électron et une molécule, peuvent donc se résumer ainsi :

1° Chocs très énergiques amenant la production de l'hydrogène atomique ;

2° Excitation de l'état $2^1\Sigma$, donc production de radiation, et enfin :

3° *Il peut exciter l'état $2^3\Sigma$ et les autres niveaux plus hauts de la molécule qui en passant par l'état $1^3\Sigma$, vers l'état normal, émet les différentes parties du spectre continu.*

Dans ces vues le spectre continu sans raies, précédemment cité, sera dû aux passages de l'ion H_2^+ par l'un de ses niveaux instables : $2p\pi$, $3d\pi$, $2s\sigma$ supérieurs à $1s\sigma$ figuré sur le schéma. Il est analogue en quelque sorte à celui qui est produit par les transitions de la molécule.

Les récentes expériences de Jones et Whiddington ⁽²⁾ par l'analyse magnétique d'un faisceau électronique qui se propage dans l'hydrogène, montrent l'existence fréquente d'une

(1) E. U. CONDON et H. D. SMYTH, *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 14, 1928, p. 871.

(2) H. JONES et R. WHIDDINGTON, *Phil. Mag.*, 6, 1928, p. 889.

raie qui correspond à une perte d'énergie des électrons équivalente à 12,6 volts.

Cette énergie est voisine de celle nécessaire à l'excitation de l'état C ($2p^4\Pi_{a,b}$) de la molécule. On a proposé alors d'admettre ⁽¹⁾ que l'émission du spectre continu est due en grande partie au passage de la molécule excitée du niveau C au niveau $1^3\Sigma$ instable.

Ces considérations sur le mécanisme de l'émission du spectre continu moléculaire (complétées avec les récents essais d'explication de la distribution de l'intensité le long du spectre) ⁽²⁾, contre lesquelles on n'a pas trouvé d'objections jusqu'à ce jour, sont très intéressantes.

Elles n'éloignent pas, en dernière analyse, l'idée initiale d'une *dissociation de la molécule comme cause de l'émission du spectre continu*, émise par Franck, seulement le mécanisme est tout autrement conçu.

Observations sur le mélange d'hydrogène et vapeur de mercure.

L'étude spectroscopique de la lumière émise par un mélange gazeux met souvent en évidence des échanges d'énergie entre les molécules et les atomes, neutres ou excités, des gaz ou vapeurs du mélange. Il arrive fréquemment que le spectre de l'un des éléments du mélange soit très intense, tandis que celui de l'autre est considérablement affaibli, si même il ne disparaît complètement. C'est ainsi que le spectre de l'hélium est notablement affaibli par la présence de traces d'argon.

Si en particulier les deux éléments mélangés ont des potentiels d'excitation très différents, on peut obtenir un

⁽¹⁾ J. KAPLAN, *Phys. Rev.*, 33, 1929, p. 638.

⁽²⁾ J. G. WINANS et E. STUECKELBERG, *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 14, 1928, p. 867.

spectre intense de celui dont le potentiel d'excitation est le plus faible en l'introduisant dans le mélange à l'état de traces. On peut, sans provoquer un élargissement de ces raies, utiliser l'excitation d'un courant de grande intensité. C'est ainsi qu'on peut obtenir les spectres intenses de métaux alcalins en introduisant des traces de leurs vapeurs dans une atmosphère d'azote ou de l'un des gaz rares. C'est ainsi de même qu'on obtient à peu près également intenses les raies de mercure et d'hélium, quand dans un mélange mercure-hélium ce dernier est à la pression de 2 mm. et le mercure à la pression de 10^{-3} mm.

Soit en effet V_2 le potentiel d'ionisation de l'élément le plus difficile à exciter, V_1 celui de l'autre élément; λ_1 et λ_2 les libres parcours moyens des électrons dans les deux gaz ou vapeurs du mélange supposés occuper tout l'espace du mélange, E le potentiel accélérateur des électrons; la probabilité α pour qu'un électron puisse atteindre la vitesse correspondante au potentiel d'ionisation V_2 sans avoir rencontré un atome de l'élément de potentiel d'ionisation V_1 , est (selon Franck et Hertz) :

$$\alpha = e^{-\frac{V_2^2 - V_1^2}{E \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}}.$$

Elle est donc d'autant moindre que la différence $V_2^2 - V_1^2$ est plus considérable, ce qui explique que le spectre de l'élément de potentiel d'ionisation V_1 puisse être relativement intense par rapport à l'autre. Elle est d'ailleurs d'autant plus grande que le potentiel accélérateur E est plus élevé, ce qui explique que si l'hélium est mélangé à des traces de vapeurs alcalines, son spectre disparaisse d'abord, mais réapparaisse quand on augmente le potentiel accélérateur E .

Étant donné que dans certaines de mes expériences, de la vapeur du mercure pouvait être présente au sein de l'hydrogène, il était naturel de chercher quelle peut être son

influence sur l'efficacité des chocs électroniques pour l'excitation, l'ionisation ou la dissociation des molécules d'hydrogène. Le fait que la molécule de mercure (vapeur) est monoatomique, la proximité d'un potentiel d'excitation (4,9 volts) avec la valeur de l'énergie nécessaire à la dissociation de la molécule d'hydrogène (4,35 volts), rendait d'ailleurs l'étude de son influence particulièrement intéressante. Le fait que l'hydrogène se dissocie beaucoup plus facilement dans un mélange hydrogène-vapeur de mercure que dans une atmosphère d'hydrogène pur tient précisément à la faible différence 4,9-4,35 volts, la probabilité de l'efficacité des chocs de deuxième espèce étant d'autant plus grande que cette différence est plus petite.

Des faits intéressants ont été observés déjà dans cet ordre d'idées sur des mélanges de différents gaz et de mercure excités par des décharges oscillantes ou par résonance optique.

Pour les mélanges hydrogène-vapeur de mercure, Lewis (74) a trouvé que des traces de vapeurs de mercure affaiblissent l'intensité des spectres de l'hydrogène. Mais ce sont les expériences plus récentes de Franck et Cario (40) sur l'excitation par résonance optique, qui ont apporté les renseignements les plus précis sur les causes de phénomènes observés.

Dans mes expériences la pression de la vapeur de mercure a été maintenue entre $1-2 \cdot 10^{-3}$ mm. ; celle de l'hydrogène a varié entre 0 mm. 01 et 1 mm.

L'intensité lumineuse de la décharge était nettement augmentée, ce qui permettait d'employer des temps de pose au moins cinq fois plus courts pour les mêmes potentiels accélérateurs que dans l'hydrogène pur.

Les deux grilles de l'appareil étaient reliées ensemble ; un champ électrique retardateur dont les valeurs correspondaient à des potentiels variant de 4 à 10 volts, était établi entre la plaque et le système de deux grilles, dans le sens plaque-grilles.

Mesures d'ionisation. — La courbe courant-potentiel monte beaucoup plus vite que dans l'hydrogène seul, c'est-à-dire que pour les mêmes valeurs du potentiel accélérateur, l'intensité du courant électronique arrivant à la plaque est plus forte que dans l'hydrogène pur.

Pour des valeurs croissantes du potentiel accélérateur la courbe montre un point critique qui correspond au potentiel d'illumination (situé aux environs de 16 volts (première forte ionisation) et un autre qui correspond à l'établissement d'un arc lumineux entre 27-30 volts (deuxième forte ionisation).

Quand on diminue le potentiel accélérateur, on ne retrouve pas les mêmes points. La courbe descend d'abord lentement, puis tombe brusquement au voisinage de 16 volts. Elle reste tout le temps au-dessus de la courbe ascendante et enferme un contour dont la forme est influencée par la pression totale du mélange.

On retrouve donc les mêmes contours d'hystérésis que pour l'hydrogène pur (fig. 10, 11, 12), mais beaucoup plus déformés à cause de la présence de nombreux atomes de mercure ionisés.

Observations spectroscopiques. — Dans le mélange hydrogène-vapeur de mercure les raies du mercure et les quelques raies du spectre atomique de l'hydrogène peuvent être facilement observées; de même que les spectres continu et secondaire de la molécule d'hydrogène. Il ont des intensités variables à la fois avec le courant thermionique et avec la pression de l'hydrogène.

Spectre de la vapeur de mercure. — Quelle que soit la pression de l'hydrogène et de quel que le potentiel accélérateur est supérieur à 10,4 volts, on obtient le spectre de l'arc de la vapeur de mercure, tel qu'on l'observe en l'absence d'hydrogène.

Les premières raies observées sont celles qui sont données

dans le tableau suivant avec les potentiels correspondant aux plus élevés des termes dont elles sont des combinaisons.

4 358,34	7,5 volts	$2^3P_1-2^3S_1$
4 077,83	7,9 volts	$2^3P_1-2^1S_1$
4 046,56	7,7 volts	$2^3P_0-2^3S_1$
3 662,88	8,8 volts	$2^3P_2-3^3D_{1,2,3}$
3 654,83		
3 650,15		
2 536,72	4,9 volts	$1^1S_0-2^3P_1$

Ces raies s'intensifient assez vite quand le potentiel accélérateur croît jusqu'à 20 volts. Au delà de cette valeur, leurs intensités ne changent pas sensiblement jusqu'à des potentiels de 100 volts.

Mais au-dessus de 20 volts les raies suivantes apparaissent :

3 131,56	$(2^3P_1-3^3D_2)$
3 023-25-21	$(2^3P_2-4^3D_{1,2,3})$
2 967,28	$(2^3P_0-3^3D_1)$
2 804	$(2^3P_2-5^3D_2)$
2 652	$(2^3P_1-4^3D_1)$

et aussi :

2 482	$(2^3P_1-5^3D_1)$
-------	-------------------

avec leurs intensités normales.

Les faibles pressions de l'hydrogène (0 mm. 04) facilitent l'observation des raies d'étincelle du mercure, mais il faut employer de forts courants électroniques. On peut distinguer au delà de 30 volts les raies d'étincelle suivantes :

3 983,96	et	3 264,06
2 847,67		2 947,08
		2 553

Toutes ces raies sont très faibles et n'atteignent pas même pour des forts potentiels accélérateurs une intensité faci-

lement observable, contrairement à ce qu'on observe dans les mélanges de vapeur de mercure et des gaz rares. Cela tient à ce que l'hydrogène absorbe en des processus complexes (excitation et dissociation de la molécule) l'énergie des ions Hg^+ formés, réduisant les possibilités d'émission du spectre d'étincelle du mercure (26, 27).

Ces raies d'étincelle se distinguent aisément sur les cli-chés, car elles apparaissent d'abord près du filament et s'allongent vers la plaque, au delà de la grille, avec l'augmentation du potentiel accélérateur. Les raies d'arc, au contraire, apparaissent dès le début tout le long de l'espace grille-plaque (fig. 19, page 110).

Les spectres de l'hydrogène. — Avec la faible pression de la vapeur de mercure employée dans mes expériences, les différences entre les intensités des spectres de l'hydrogène sont assez accentuées.

Les trois premières raies du spectre atomique de Balmer apparaissent dès au dessous de 20 volts, avec une intensité plus grande que dans l'hydrogène pur. Les spectres continu et secondaire sont très faibles pour les pressions de l'hydrogène et intensité du courant thermionique faibles.

Si la pression de l'hydrogène augmente (quelques dixièmes de millimètre) on ne peut maintenir la même intensité du courant électronique qu'en augmentant le courant de chauffage du filament. Dans ces conditions, le spectre continu devient beaucoup plus intense que le spectre secondaire. Celui-ci s'affaiblit de plus en plus à mesure qu'on augmente le potentiel accélérateur, tandis que le spectre continu reste toujours assez intense, surtout du côté du filament; au delà du potentiel pour lequel l'arc s'établit.

Discussion et interprétations. — On peut admettre que les atomes de mercure normaux sont excités par les chocs électroniques et élevés de ce fait à l'un des états $2^3\text{P}(2^3\text{P}_0, 2^3\text{P}_1$

ou 2^3P_2). De ces trois états, il en est un, l'état 2^3P_1 qui a une durée de vie très courte ($1 \cdot 10^{-7}$ sec.) et les deux autres sont métastables. Les expériences sur l'affaiblissement de la radiation de résonance du mercure (40, 60) ont montré que c'est l'état 2^3P_1 qui est plus efficace pour la production des chocs de seconde espèce. Donc l'atome de mercure excité à l'état 2^3P_1 peut passer aisément par l'effet des chocs avec les autres atomes ou les molécules de l'hydrogène, dans l'un des états voisins métastables 2^3P_0 ou 2^3P_2 . Dans la plupart des cas il ne revient donc à l'état normal qu'après un temps relativement long, de l'ordre de 10^{-2} sec.

Or, dans chacun des états 2^3P_1 et 2^3P_0 , l'atome excité a assez d'énergie pour dissocier la molécule d'hydrogène; on aura d'une part la dissociation de la molécule et d'autre part le passage direct de l'atome de mercure à l'état normal.

La grande concentration des ions Hg^+ au voisinage du filament (27), aurait dû laisser voir les termes d'ordre élevés du spectre du mercure; leur absence en cet endroit montre que leur énergie est absorbée par les atomes dans les états 2^3P .

La formation de l'hydrogène atomique est prouvée encore dans quelques recherches. Compton et Turner (26) ont observé dans leur tube de décharge qui contenait le mélange hydrogène-mercure, la formation de l'hydruure de mercure, représenté par les quelques bandes, juste à l'endroit où l'état excité de l'atome de mercure 2^3P_1 était très concentrée. Ils attribuent cette formation à la réaction :



D'autres comme Dickinson (35) et Mitchell (80) ont observé la formation photochimique de l'eau dans le sein d'un tel mélange, en présence de traces d'oxygène.

On peut considérer aujourd'hui que la formation de l'hydrogène atomique, la formation de l'hydruure de mercure et même les fortes vibrations de telles molécules sont des pro-

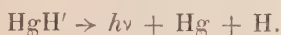
cessus qui se produisent à la fois et qui s'expliquent par cette propriété de l'atome de mercure.

Dans mes expériences, j'ai pu observer au-dessus de 50 volts quelques bandes de Hulthén (HgH) : 3 728, 3 500, 3 257 et une à 2 345 Å obtenue par Grotrian (50). La faible dispersion du spectrographe employé n'a pas permis l'étude détaillée de ces bandes.

Hulthén attribue la formation de ces bandes à la réaction :



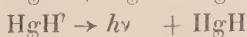
HgH' se décompose ensuite suivant le schéma :



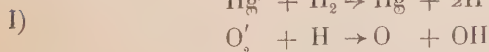
Cette réaction n'est peut-être pas impossible ; mais la réaction semble plutôt se produire dans le sens suivant :



L'apparition des bandes semble liée, en effet, à la présence des bandes de l'eau (sur mes clichés : 3 064 et 2 811 Å). On a bien cherché à interpréter l'apparition de ces bandes de l'eau, sans faire intervenir aucun processus de dissociation de la molécule d'hydrogène, au moyen du système suivant de réactions :

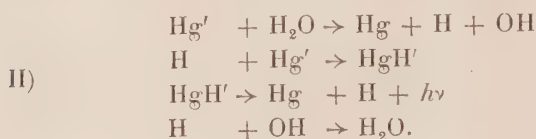


Mais dans ces conditions l'émission des bandes de HgH ne devait pas être influencée par la présence de l'hydrogène. Il est donc plus indiqué d'admettre les réactions suivantes :



Des expériences récentes de photosynthèse ont conduit

Gaviola (47) à modifier ces relations et à proposer l'explication suivante, en bon accord avec ses observations :



Mes expériences, où les bandes de l'eau apparaissent dans l'appareil très bien desséché et dont l'intensité paraît dépendre de la proportion de l'hydrogène présent, s'expliquent facilement à partir des relations : déjà citées au numéro I.

Conclusions. — Ces expériences, avec le mercure et l'hydrogène, permettant les conclusions suivantes :

Le spectre continu de l'hydrogène semble dépendre plutôt du degré de dissociation de la molécule que de la valeur du champ électrique appliqué.

La distribution de l'intensité le long de ce spectre ne présente pas de discontinuités, comme demande l'hypothèse de Schüller et Wolf. La superposition des bandes sur le fond continu et aussi la petite dispersion employée causent naturellement des changements d'intensité, mais la courbe moyenne des enregistrements microphotométriques est toujours comparable à celle de l'hydrogène pur.

RÉSUMÉ et CONCLUSIONS

Le but du présent travail a été l'étude de la décharge électronique dans l'hydrogène au double point de vue : électrique et spectroscopique, d'où la formulation d'une corrélation possible entre les potentiels critiques et l'apparition des différents spectres de l'hydrogène.

Les principaux résultats de ce travail, aboutissent aux conclusions suivantes :

I. — Les mesures des potentiels critiques principaux de résonance et d'ionisation et leur séparation nette en atomiques et moléculaires :

- 11,5 $\pm$ 0,6 Résonance de la molécule.
- 13,6 $\pm$ 0,2 Ionisation de l'atome.
- 16,5 $\pm$ 0,6 Ionisation de la molécule avec formation de H_2^+ .
- 19,7 $\pm$ 0,6 Dissociation de la molécule avec ionisation d'un atome : $H_2 \rightarrow H + H^+ + e + \text{énerg. cinét.}$

II. — Etude spéciale des potentiels moléculaires en concordance avec les observations spectroscopiques.

III. — Etude de l'apparition des trois spectres de l'hydrogène avec le potentiel accélérateur qui montre :

a) Spectre atomique difficilement observable au-dessous de 18 volts ; son intensité augmente jusqu'à 30 volts et après il tend lentement vers une valeur constante.

b) Le spectre de bandes apparaît au potentiel d'ionisation de la molécule. L'évolution de l'intensité des deux systèmes triplets et singulets de Richardson avec le potentiel accélérateur montre une différence.

c) Le spectre continu (fin de série) n'apparaît pas.

d) Le spectre continu moléculaire apparaît en même temps que le spectre de bandes, et augmente son intensité avec le potentiel accélérateur.

IV. — Pour avoir l'importance des processus secondaires possibles, j'ai étudié les variations de l'intensité de ces spectres avec : A) le courant électronique (à pression constante) et B) avec la pression.

A) Variations d'intensité avec le courant électronique :

Spectre atomique, s'intensifie.

Spectre de bandes, tendance à disparaître près du filament.

Spectre continu mol., augmente particulièrement près du filament.

B) Variations avec la pression :

Au-dessous de 30 volts :

Spectre atomique et spectre de bandes, s'affaiblissent.

Spectre continu mol., augmente jusqu'à une valeur de la pression comprise entre 0,1 et 1 mm.

Au-dessus de 30 volts :

Spectre atomique et continu augmentent lentement vers une intensité constante.

Spectre de bandes, s'affaiblit.

V. — L'étude électrique de la décharge (l'établissement des courbes d'ionisation) montre la persistance de l'ionisation au sein du gaz par l'existence des courbes d'hystérésis qui sont influencées par la pression.

VI. — Les deux portions de la branche montante de ces courbes correspondent aux deux aspects de la décharge, lesquels se rattachent aux deux ionisations (16,5 et 30 volts).

Premier aspect : les trois spectres très faibles.

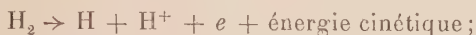
Deuxième aspect : atomique et continu s'intensifient, le spectre de bandes non.

VII. — J'ai donné les interprétations suivantes :

Potentiels moléculaires :

Pour 16, 5 volts, formations de l'ion H_2^+ comme processus primaire; dissociation directe de la molécule et excitation des atomes comme processus secondaire.

Pour 29,7 volts, production de la réaction :



donc dissociation directe de la molécule comme processus primaire.

Spectres :

Atomique : Entre 18-30 volts, principalement dû aux phénomènes secondaires.

Bandes : Toutes les raies étudiées sont celles de la molécule excitée.

Continu moléculaire : Attribué à la dissociation de la molécule excitée d'après le mécanisme imaginé par la mécanique ondulatoire.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. BARUS. — *Wied. Ann.*, 36, p. 358 (1889).
2. Z. BAY et W. STEINER. — *Zeit. f. Phys.*, 59, p. 48 (1929).
3. R. T. BIRGE et H. SPONER. — *Phys. Rev.*, 28, p. 259 (1926).
4. R. T. BIRGE. — *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 14, p. 12 (1928).
5. R. T. BIRGE. — *Trans. Far. Soc.*, p. 707 (1929).
6. P. M. BLACKETT et FRANCK. — *Zeits. f. Phys.*, 34, p. 389 (1925).
7. C. J. BRASEFIELD. — *Phys. Rev.*, 29, p. 915 (1927).
8. C. J. BRASEFIELD. — *Phys. Rev.*, 31, p. 52 (1928).
9. C. J. BRASEFIELD. — *Phys. Rev.*, 33, p. 925 (1929).
10. C. J. BRASEFIELD. — *Phys. Rev.*, 34, p. 431 (1929).
11. K. F. BOHNHOEFFER. — *Zeits. f. Phys. Chem.*, 113, p. 199 (1924).
12. P. BRICOUT. — *C. R.*, 185, p. 707 (1927).
13. O. BURRAU. — *K. Danske Vid. Selsk. Math.-Phys.*, 7, p. 14 (1927); *Naturw.*, 15, p. 16 (1927).
14. C. R. BURY. — *Phil. Mag.*, 50, p. 1139 (1927).
15. A. CARST. — *Ann. der Phys.*, 75, p. 665 (1924).
16. D. CHALONGE et LAMBREY. — *C. R.*, 184, p. 1057 (1927).
17. D. CHALONGE et LAMBREY. — *C. R.*, 188, p. 1104 (1929).
18. D. CHALONGE et NY TZI-ZE. — *C. R.*, 189, p. 243 (1929).
19. D. CHALONGE et NY TZI-ZE. — *C. R.*, 190, p. 632 (1930).
20. CHING SING-YÜ. — *Lick Obs.*, 12, p. 104 (1926).
21. L. CITRON. — *Ann. der Phys.*, 73, p. 470 (1924).
22. E. U. CONDON. — *Phys. Rev.*, 28, p. 1182 (1926); *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 13, p. 462 (1927).
23. W. H. CREW et E. O. HULBURT. — *Phys. Rev.*, 27, p. 800 (1926); 28, p. 936 (1926).
24. F. CROZE. — *Ann. de Phys.*, 1, p. 63 (1914).
25. W. E. CURTIS. — *Proc. Roy. Soc.*, 107, p. 570 (1925).
26. K. COMPTON et L. TURNER. — *Phil. Mag.*, 48, p. 360 (1924).
27. W. C. MAC CURDY. — *Phil. Mag.*, 48, p. 898 (1924).
28. G. H. DIECKE et J. J. HOPFIELD. — *Phys. Rev.*, 30, p. 400 (1927); *Zeits. f. Phys.*, 40, p. 299 (1926).
29. B. DAVIES et GOUCHER. — *Phys. Rev.*, 10, p. 101 (1917).

30. A. J. DEMPSTER. — *Phil. Mag.*, 31, p. 438 (1916); *Nat.*, 114, p. 124; *Phys. Rev.*, 25, p. 452 (1925).
31. A. DUFOUR. — *Ann. de Phys.*, 9, p. 361 (1906).
32. K. E. DORSCH et KALLMANN. — *Zeits. f. Phys.*, 44, p. 565 (1927); 53, p. 30 (1929).
33. O. S. DUFFENDACK. — *Astroph. Journ.*, 60, p. 122 (1924).
34. M. DUFFIEUX. — *Ann. de Phys.*, 4, p. 249 (1925).
35. DICKINSON. — *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 10, p. 409 (1924).
36. J. EVERSLED. — *Phil. Trans.*, 197, p. 399 (1901).
37. J. FRANCK. — *Zeits. f. Phys.*, 5, p. 428 (1921).
38. J. FRANCK et KNIPPING. — *Verh. der D. Phys. Ges.*, 21, p. 728 (1919); *Ann. de Phys.*, 64, p. 288 (1921).
39. J. FRANCK et G. HERTZ. — *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 15, p. 34 (1913).
40. J. FRANCK et CARIO. — *Zeits. f. Phys.*, 11, p. 161 (1922); 17, p. 202 (1923).
41. W. FINCKELNBURG. — *Zeits. f. Phys.*, 52, p. 27 (1929).
42. J. M. FREEMAN. — *Astroph. Journ.*, 64, p. 122 (1926).
43. C. G. FOUND. — *Phys. Rev.*, 16, p. 41 (1920).
44. G. S. FULCHER. — *Phys. Zeits.* 13, p. 1137 (1912).
45. P. D. FOOTE et MOHLER. — *Phys. Rev.*, 15, pp. 321 et 555 (1920); *Journ. Opt. Soc. Amer.*, 4, p. 49 (1920); *Sc. Pap. Bur. St.*, p. 669 (1920).
46. K. GLITSCHER. — *Sitz. Bayer. Akad.*, p. 125 (1916).
47. E. GAVIOLA. — *Phil. Mag.*, 6, p. 1191 (1928).
48. E. GEHRCKE et LAU. — *Berl. Ber.*, p. 453 (1922); p. 242 (1923).
49. F. GOOS. — *Zeits. f. Phys.*, 31, p. 229 (1926).
50. W. GROTRIAN. — *Zeits. f. Phys.*, 5, p. 148 (1921).
51. T. HORI. — *Zeits. f. Ph.*, 44, p. 834 (1927).
52. J. HARTMANN. — *Phys. Zeits.*, 18, p. 429 (1917).
53. E. HIEDEMANN. — *Ann. de Phys.*, 85, p. 649 (1928).
54. E. HIEDEMANN. — *Zeits. f. Phys.*, 50, p. 618 (1928).
55. G. HERTZ. — *Zeits. f. Phys.*, 22, p. 18 (1924).
56. I. HOLTZMARCK. — *Ann. der Phys.*, 55, p. 245 (1918).
57. R. HOLM et KRÜGER. — *Phys. Zeits.*, 20, p. 1 (1919).
58. G. HERTZBERG. — *Ann. der Phys.*, 84, pp. 553 et 565 (1927).
59. A. L. HUGHES et LOWE. — *Phys. Rev.*, 21, p. 292 (1923).
60. F. G. HOUTERMAN. — *Zeits. f. Phys.*, 41, p. 619 (1927).
61. W. HEITLER et LONDON. — *Zeits. f. Phys.*, 44, p. 455 (1927).
62. F. HORTON et DAVIES. — *Phil. Mag.*, 46, p. 872 (1923).
63. A. L. HUGHES et DIXON. — *Proc. Roy. Soc.*, 10, p. 495 (1917).
64. T. R. HOGHNESS et LUNN. — *Phys. Rev.*, 26, p. 44 (1925).

65. L. INGE et WALTER. — *Zeits. f. Phys.*, 19, p. 192 (1923);
24, p. 400 (1924).
66. M. JOHNSON. — *Month. Not.*, 5, p. 300 (1925).
67. N. KIMURA et G. NAKAMURA. — *Jap. Journ. Phys.*, 1,
p. 85 (1922).
68. J. KAPLAN. — *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 13, p. 760 (1927).
69. V. KEUSSLER. — *Zeits. f. Phys.*, 14, p. 19 (1923).
70. T. KRÜGER. — *Ann. der Phys.*, 64, p. 288 (1921).
71. T. LYMAN. — *Astroph. Journ.*, 33, p. 98 (1911).
72. J. MC. LENNAN et SHURM. — *Trans. Roy. Soc. Canada*,
18, III, p. 177 (1924).
73. J. MC. LENNAN, SMYTH et LEA. — *Proc. Roy. Soc.*, 113,
p. 183 (1927).
74. P. LEWIS. — *Wied. Ann.*, 69, p. 398 (1899).
75. T. R. MERTON. — *Proc. Roy. Soc.*, 96, p. 382 (1919);
97, p. 307 (1920).
76. T. R. MERTON et BARRATT. — *Phil. Trans.*, 222, p. 369
(1922).
77. T. R. MERTON et NICHOLSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 96,
p. 112 (1919).
78. P. MORSE et E. STUECKELBERG. — *Phys. Rev.*, 33,
p. 932 (1929).
79. E. MEYER. — *Zeits. f. Phys.*, 37, p. 639 (1926).
80. MITCHELL. — *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 11, p. 458 (1925).
81. K. F. NIESSEN. — *Ann. der Phys.*, 70, p. 129 (1923);
Zeits. f. Phys., 43, p. 694 (1927).
82. F. NEUBERG. — *Ann. der Phys.*, 42, p. 1054 (1913);
54, p. 422 (1917).
83. O. OLDENBERG. — *Zeits. f. Phys.*, 41, p. 1 (1927).
84. P. S. OLNSTEAD. — *Phys. Rev.*, 20, p. 613 (1922).
85. W. PAULI. — *Ann. der Phys.*, 68, p. 177 (1922).
86. F. PASCHEN. — *Berl. Ber.*, p. 135 (1926).
87. O. W. RICHARDSON et TANAKA. — *Proc. Roy. Soc.*, 106,
p. 640 (1924).
88. O. W. RICHARDSON et ses collaborateurs. — (Voir *Trans.*
Faraday Soc., 1929, p. 693).
89. O. W. RICHARDSON. — *Phil. Trans.*, 207, p. 55 (1906).
90. O. W. RICHARDSON. — *Handbuch der Rad.*, IV, p. 454
(1917).
91. H. D. SCHÜLER et WOLF. — *Zeits. f. Phys.*, 33, p. 42
(1925); 35, p. 477 (1926).
92. N. SKINNER. — *Phil. Mag.*, 8, p. 337 (1904).
93. W. SUTHERLAND. — *Amer. Journ.*, 35, p. 408 (1888).
94. R. SEELIGER et WENDT. — *Phys. Zeits.*, 25, p. 160
(1924).
95. H. D. SMYTH. — *Proc. Roy. Soc.*, 105, p. 116 (1924).

96. R. SEELIGER et POMMERING. — *Ann. der Phys.*, 59, p. 589 (1919).
 97. J. STARK. — *Ann. der Phys.*, 52, p. 255 (1917); 54, p. 81 (1917).
 98. A. SOMMERFELD. — *Atombau u. Spektral. Berlin.*, 4, Aufl.
 99. T. TAKAHASHI et Y. HUKUMOTO. — *Sc. Rep. Tôhoku Univ.*, 17, p. 675 (1928).
 100. TAKAMINE et HOKUBA. — *Mem. Coll. Sc. Kioto*, 3, p. 271 (1919).
 101. TAKAMINE et YOSHIDA. — *Mem. Coll. Sc. Kioto*, 2, p. 321 (1917).
 102. E. TELLER. — *Zeits. f. Phys.*, 61, p. 458 (1930).
 103. E. E. WITMER. — *Phys. Rev.*, 28, p. 1223 (1926).
 104. W. H. WRIGHT. — *Nat.*, 109, p. 810 (1924).
 105. W. WEIZEL. — *Zeits. f. Phys.*, 59, p. 321 (1930).
 106. H. A. WILSON. — *Phil. Trans.*, 202, p. 263 (1903); *Proc. Roy. Soc.*, 82, p. 71 (1909).
 107. R. W. WOOD et OKANO. — *Phil. Mag.*, 34, p. 117 (1917).
 108. R. W. WOOD. — *Proc. Roy. Soc.*, 97, p. 455 (1920).
 109. R. W. WOOD. — *Proc. Roy. Soc.*, 102, p. 1 (1922).
 110. R. W. WOOD. — *Phil. Mag.*, 42, p. 729 (1921).
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.

	Pages
Généralités sur les décharges par chocs électroniques . . .	1
Aspect actuel des recherches électriques et spectroscopiques sur la molécule d'hydrogène	12
But du présent travail	17

PREMIÈRE PARTIE

Etude expérimentale des potentiels critiques dans l'hydrogène.

CHAPITRE PREMIER. — <i>Dispositif expérimental.</i>	19
1) Appareil de décharge	19
2) Filament	21
3) Canalisation et mesure du vide	22
4) Préparation du gaz.	24
5) Chauffage du filament	25
6) Appareils de mesure. Spectrographes. Plaques photographiques	27
CHAPITRE II. — <i>Méthodes de mesure des potentiels critiques.</i>	30
I) Méthode classique	30
II) Méthode Davies et Goucher	33
III) Méthode Pavlov	36
CHAPITRE III. — <i>Marche d'une expérience.</i>	39
CHAPITRE IV. — <i>Corrections des mesures.</i>	44
I) Correction de chute de potentiel le long du filament. . .	45
II) Correction de vitesse initiale des électrons	47
III) Correction de charge spatiale	49

CHAPITRE V. — <i>Aspect de la décharge. Arcs à faible potentiel</i>	56
a) Introduction	56
b) Production dans l'hydrogène	57
c) Conclusions	63
CHAPITRE VI. — <i>Mesures des potentiels critiques de l'hydrogène</i>	64
CHAPITRE VII. — <i>Observations spectroscopiques de la décharge par chocs.</i>	70
A) Spectre Balmer	70
B) Spectre de bandes (moléculaire).	71
C) Spectre continu atomique.	81
D) Spectre continu moléculaire	83

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — <i>Interprétation des potentiels critiques de l'hydrogène et l'énergie de dissociation de sa molécule</i>	88
CHAPITRE II. — <i>L'origine et les conditions d'excitation des spectres de l'hydrogène</i>	106
Observations de la décharge dans le mélange hydrogène-vapeur de mercure	124

CONCLUSIONS

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Para et Orthohydrogène.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 Juin 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

